

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

Proyecto Fin de Carrera

Ingeniería Técnica Industrial, especialidad Química Industrial

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente,

Grupo de Procesos Termoquímicos

GPT
Thermo-Chemical
Processes Group



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

Autor: Raquel Jiménez Prieto

Director: Fernando Bimbela Serrano

Ponente: José Luis Sánchez Cebrián

Curso 2011-2012

Diciembre 2011

PROPUESTA DE PROYECTO DE FIN DE CARRERA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INDUSTRIAL

TÍTULO DEL PROYECTO: OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVOS A PARTIR DE LIGNINA PROCEDENTE DEL PASTEADO SEMIQUÍMICO DE MISCANTHUS GIGANTEUS

AUTORA: RAQUEL JIMÉNEZ PRIETO

DIRECTOR DEL PROYECTO: DR. FERNANDO BIMBELA SERRANO

PONENTE: DR. JOSÉ LUIS SÁNCHEZ CEBRIÁN

Dr. D. Fernando Bimbela Serrano, Investigador contratado del Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza, en calidad de director del proyecto de fin de carrera y **Dr. D. José Luis Sánchez Cebrián**, Profesor Titular de Universidad, en calidad de ponente de dicho proyecto **OTORGAN SU VISTO BUENO** a la presente propuesta de proyecto de fin de carrera, y para que así conste firman en Zaragoza, a 11 de Noviembre de 2011.

Firmado: Dr. Fernando Bimbela Serrano

Firmado: Dr. José Luis Sánchez Cebrián

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a todas las personas que han contribuido de una manera u otra a la realización de este proyecto. Olga, Guillermo... gracias.

A Alberto por darme la oportunidad de hacerlo, por su ayuda y por estar ahí. A José Luis por la dedicación que ha puesto sobre este proyecto. Especialmente a Fernando, por su paciencia, consejos y buen humor, sin su ayuda no habría podido hacer ni la mitad, ha sido un apoyo muy grande para mí y además he aprendido un montón.

A mis padres y mi hermana por su apoyo y por estar ahí en los momentos más difíciles y siempre que los he necesitado. A Marcos porque es lo mejor que me ha pasado y por hacer que cada día me saliera una sonrisa. Y por último a mis amigos y amigas que siempre hacen que todo sea más fácil y por los momentos que hemos vivido juntos.

Gracias a todos.

RESUMEN

En este Proyecto Fin de Carrera se ha estudiado la producción de carbones activos a través de un proceso de pirólisis en tres etapas. Dichas etapas son: una pirólisis a baja temperatura (torrefacción), liberando fundamentalmente CO_2 y vapor de agua, seguida de una pirólisis del material a temperaturas típicas de 500-600 °C para generar el *char* precursor del carbón activo, y una última etapa de activación de los precursores generados para obtener el carbón activo aprovechando los gases liberados en la primera etapa. El presente proyecto se ha centrado en el estudio de la tercera etapa, la activación del *char* precursor obtenido en la segunda etapa de pirólisis.

El objetivo principal del presente proyecto es la preparación y caracterización de carbones activos a partir del *char* precursor mediante una activación física con CO_2 puro. Para llevar a cabo los experimentos, se utilizaron fundamentalmente tres plantas experimentales; la planta de pirólisis, la de activación y la de desulfuración. La planta de pirólisis se diseñó y construyó para que permitiera la preparación de suficiente cantidad de *char* precursor para efectuar los posteriores experimentos de activación.

La pirólisis se llevó a cabo a diferentes temperaturas (500, 550 y 600 °C) con un tiempo de retención a la temperatura final ("hold time", HT) de 0 minutos y calentamiento en rampa de 10 °C/min pasando continuamente N_2 para conseguir una atmósfera inerte. La activación física del material se realizó durante 20 minutos a diferentes temperaturas (700, 850 y 900 °C) con un calentamiento hasta la etapa de activación de 10 °C/min.

Asimismo, se efectuó la caracterización de las materias primas mediante análisis elemental e inmediato, y la determinación del poder calorífico de las mismas. También se han caracterizado los sólidos obtenidos tras las etapas de pirólisis y de activación mediante adsorción de N_2 (por los métodos BET y BJH), difracción de rayos X (XRD) y la determinación del poder calorífico de los *char*s precursores obtenidos en la etapa de pirólisis.

Finalmente se realizó un experimento de adsorción de H_2S de una corriente gaseosa con un carbón activo obtenido tras una etapa de pirólisis a 600 °C y posterior activación a 850 °C. El experimento de desulfuración se efectuó durante dos horas a 900 °C utilizando un caudal de gas de 50 mL N/min con un contenido de H_2S del 0,5 % (v/v), analizando la corriente de gas a la salida del reactor mediante cromatografía de gases.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1. La industria papelera	5
2.2. Procesos industriales para la obtención de pasta papelera	6
2.2.1. <i>Pasteado semiquímico</i>	7
2.3. El <i>Miscanthus giganteus</i> como materia prima para la obtención de papel	7
2.4. Lejías negras	8
2.4.1. <i>Origen</i>	8
2.4.2. <i>Evaporación de lejías negras</i>	9
2.5. La lignina	9
2.5.1. <i>Características y estructura</i>	9
2.5.2. <i>Usos de la lignina</i>	10
2.5.3. <i>La lignina como precursor para carbón activo</i>	11
2.5.3.1. Carbones activos	11
2.5.3.2. Activación física	12
2.5.3.3. Activación química	13
2.5.3.4. Estudios de preparación de carbones activos a partir de lignina previamente realizados	13
2.6. Proceso de pirólisis en dos etapas	15
3. MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1. Materiales y reactivos	19
3.2. Instalaciones empleadas	19
3.2.1. <i>Planta de pirólisis de la lignina</i>	19
3.2.2. <i>Planta de activación</i>	24
3.2.2.1. Controladores de caudal	24
3.2.2.2. Controlador de temperatura	25
3.2.2.3. Termopares	25
3.2.2.4. Sistema de adquisición de datos	25
3.2.2.5. Reactor	25
3.2.2.6. Horno	27
3.2.2.7. Sistema de recogida de líquidos	27
3.2.2.8. Sistema de análisis de gases	27
3.2.3. <i>Planta de desulfuración</i>	28
3.2.3.1. Botellas de almacenamiento de gases	29
3.2.3.2. Medidor de flujo másico	30

3.2.3.3.	Reactor de lecho fijo.....	30
3.2.3.4.	Horno.....	30
3.2.3.5.	Termopar.....	30
3.2.3.6.	Sistema de análisis de gases.....	31
3.3.	Procedimiento experimental.....	31
3.3.1.	<u>Pretratamiento de la lignina.....</u>	31
3.3.2.	<u>Experimentos de pirólisis.....</u>	31
3.3.3.	<u>Experimentos de activación.....</u>	31
3.3.4.	<u>Experimentos de adsorción.....</u>	32
3.4.	Métodos de análisis y caracterización de los sólidos.....	33
3.4.1.	<u>Adsorción de N₂.....</u>	33
3.4.1.1.	Tipos de isothermas.....	33
3.4.1.2.	Determinación de la superficie específica mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	35
3.4.2.	<u>Análisis XRD.....</u>	36
3.4.3.	<u>Análisis de poder calorífico.....</u>	37
3.4.4.	<u>Análisis elemental e inmediato.....</u>	37
3.5.	Experimentos efectuados.....	38
4.	<u>RESULTADOS.....</u>	41
4.1.	Caracterización de materias primas	41
4.1.1.	<u>Análisis elemental.....</u>	41
4.1.2.	<u>Análisis inmediato.....</u>	41
4.1.3.	<u>Poder calorífico.....</u>	42
4.2.	Experimentos de pirólisis.....	43
4.2.1.	<u>Poder calorífico de los chares.....</u>	46
4.3.	Experimentos de activación.....	47
4.4.	Caracterización de los carbones activos obtenidos.....	53
4.4.1.	<u>Caracterización de carbones activos mediante adsorción de N₂.....</u>	53
4.4.2.	<u>Caracterización de carbones activos mediante el análisis de difracción de rayos X (XRD).....</u>	56
4.5.	Estudio de la aplicación de un carbón activo como adsorbente de H₂S.....	59
4.6.	Cálculos de diseño de una planta industrial de producción de carbones activos mediante un proceso en tres etapas.....	60
5.	<u>CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....</u>	61
5.1.	Conclusiones.....	61
5.2.	Trabajos futuros.....	62
6.	<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	65
6.1.	Referencias bibliográficas.....	65

6.2. Páginas web.....	68
------------------------------	-----------

ANEXOS

Anexo I. Cálculo de los caudales de CO₂ y H₂O en el proceso de activación..	71
Anexo II. Cálculos de diseño de una planta industrial de producción de carbones activos mediante un proceso en tres etapas.....	75

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente proyecto de fin de carrera, que lleva por título “Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico del *Miscanthus giganteus*”, ha sido desarrollado en el Grupo de Procesos Termoquímicos perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

Desde su fundación en 1983, el Grupo de Procesos Termoquímicos ha venido desarrollando una actividad investigadora enfocada a la valorización de diversos residuos mediante procesos termoquímicos, principalmente mediante pirolisis y gasificación, si bien existen otras líneas de investigación adicionales como la producción de biodiesel o procesos de pasteado y elaboración de papel a partir de residuos agroforestales.

Dentro de esta última línea de investigación, se está actualmente estudiando la viabilidad técnica y económica de producción de pasta de papel a partir de un cultivo estacional denominado *Miscanthus giganteus*. Se trata de un vegetal arbustivo de crecimiento rápido, altas productividades y que se puede adaptar a condiciones ambientales desfavorables. Para ello, se persigue el aprovechamiento integral del vegetal, a través de un proceso de pasteado semiquímico que permita producir pasta de papel para la posterior elaboración de papeles de cartonaje, así como de otros subproductos valiosos obtenidos en el proceso. Este tipo de procesos de pasteado generan un subproducto valioso llamado lignina, que presenta diversas aplicaciones y alternativas de aprovechamiento.

El presente proyecto se enmarca dentro del aprovechamiento de la lignina mediante una de esas alternativas, consistente en la producción de carbones activos a través de un proceso de pirolisis en tres etapas. Dichas etapas son: un pre-tratamiento de acondicionamiento de la materia prima mediante una pirolisis a baja temperatura, liberando fundamentalmente CO₂ y vapor de agua, una pirolisis del material a temperaturas típicas de 500-600 °C para generar el *char* precursor del carbón activo, y una última etapa de activación física de los precursores generados para obtener el carbón activo aprovechando los gases liberados en la primera etapa. Dada la complejidad del proceso, se ha planteado el estudio de cada una de las etapas por separado. El presente proyecto se ha centrado en el estudio de la tercera etapa, la activación del *char* precursor.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

El objetivo principal del presente proyecto es la preparación y caracterización de carbones activos a partir del *char* precursor obtenido en la segunda etapa de pirolisis. El presente proyecto se centrará en el estudio de las condiciones de operación de la etapa de activación, con objeto de obtener un carbón activo útil, con buenas características para posteriores aplicaciones como:

- Adsorbente para eliminar trazas de ácido sulfhídrico en corrientes gaseosas como, por ejemplo, en el gas producto obtenido en la gasificación de lodos de depuradora.
- Soporte para la preparación de catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel a partir de grasas vegetales y animales.
- Adsorbente para disminuir la demanda química de oxígeno (DQO) en las lejías negras generadas en el proceso de pasteado de papel.

Para la consecución del objetivo principal del presente proyecto se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Preparación del *char* precursor de los carbones activos mediante pirolisis de la lignina a distintas temperaturas (500, 550 y 600°C).
- Estudio de la influencia de la temperatura de activación en el desarrollo de la porosidad de los carbones activos producidos. Para ello se han seleccionado dos temperaturas: 850 y 900°C.
- Estudio del efecto de la composición de los gases de activación en las características de los carbones activos producidos. Se ha efectuado el estudio con CO₂ puro.
- Caracterización de los carbones activos producidos mediante adsorción de nitrógeno para determinar la superficie específica del material mediante el método BET, así como otras técnicas de caracterización como análisis de rayos X (XRD), análisis elemental e inmediato y análisis del poder calorífico.

La presente memoria se estructura de la siguiente manera: tras este capítulo introductorio, en el capítulo Antecedentes se describe el contexto en el que se encuadra el proyecto, presentando la problemática de la industria papelera, los distintos procesos en la obtención de pasta papelera, el *Miscanthus* como una de las posibles materias primas alternativas a la madera para la fabricación de papel, así como una revisión del estado de la técnica en el aprovechamiento de la lignina para la producción de carbones activos.

A continuación, en el apartado Materiales y métodos, se describen los sistemas experimentales utilizados, y en el capítulo de Resultados se muestran los resultados obtenidos durante la experimentación, así como la discusión de los mismos. Finalmente, se exponen las conclusiones del proyecto y se plantean posibles trabajos futuros en la misma línea de investigación como continuación a este proyecto.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de

Miscanthus giganteus

2 ANTECEDENTES

2.1 La industria papelera

En la industria papelera actual la materia prima fundamental para la producción de pasta de papel es la madera. Ésta puede proceder de árboles de hoja perenne o caduca, es decir, coníferas y frondosas, también conocidas como madera blanda o dura respectivamente.

En 2010, la producción total española fue de 8 millones de toneladas, que se distribuyen en 1,8 millones de celulosa y 6,2 millones de papel y cartón, entre 11 instalaciones de celulosa y 83 de papel y cartón. Ocupa el sexto lugar en Europa (*ASPAPPEL, 2011*), siendo una significativa parte de nuestra industria la producción de cartón. Actualmente solamente se usan fibras secundarias para la producción de este tipo de papel en nuestro país, que constituyen más del 45% de todas las materias primas usadas en la pulpa y la industria española del papel. Este uso de papel reciclado como la única materia prima fibrosa en la producción de cartón implica el consumo de almidón u otros productos para dar al papel las propiedades mecánicas que requiere. Por otro lado, la alta demanda por los residuos de papel recuperado ha incrementado los costes de producción, y la rivalidad con países asiáticos, donde la mano de obra es más barata, está causando dificultades en el mercado de papel de Europa Occidental (*Marín y cols., 2009*).

La introducción de fibra virgen de bajo coste sería una solución para ambos problemas. Esto es por lo que el uso de diferentes tipos de residuos agrícolas como sarmiento, poda de olivo, paja de trigo, paja de arroz, residuos de la producción de aceite de palma, o cultivos de crecimiento rápido tales como *Miscanthus*, el kenaf, así como muchas otras plantas han sido propuestos por varios autores (*Marín y cols., 2009*).

La tendencia actual a la sustitución de fibra virgen por fibra de papel recuperado ha propiciado durante los últimos años un gran aumento de los precios del papel y cartón recuperado en los mercados internacionales. De hecho, durante los años 2007 y 2008 se ha vivido una etapa de escasez de papel reciclado debido al fuerte incremento de la demanda por parte de los países de Europa del este, y sudeste asiático, principalmente China. Ésta última ha

absorbido una parte importante del papel, para ser reciclado allí, con unos costes mucho más bajos que en otros países, gracias a la enorme diferencia en salarios y la deficiente protección del medio ambiente.

2.2 Procesos industriales para la obtención de pasta papelera.

Existen diversos procesos para la fabricación de pasta papelera desarrollados a escala industrial. En la tabla 2.1 se recogen los distintos procesos de pasteado.

Tabla 2.1. Procesos de pasteado (*Adaptado de Biermann, 2010*).

Proceso	Tipo de pasta	Descripción
Físico	Mecánica	Desfibrado mediante la acción de dos discos que giran en sentido contrario
	Termomecánica	Procedimiento mecánico, con aplicación de calor para debilitar la unión entre fibras
Semiquímico	Termoquímica	Procedimiento mecánico, con adición de agentes químicos y aplicación de calor
	Sulfito neutro (NSSC)	Tratamiento químico (adición de sulfito y bicarbonato sódicos) previo al desfibrado mecánico
	Alcalina	Degradación de la lignina mediante la acción del hidróxido sódico
Químico	Kraft o al sulfato	Degradación de la lignina mediante una mezcla de sulfuro e hidróxido sódicos
	Sulfito	Degradación de la lignina mediante mezclas de sulfito sódico con distintas bases

A continuación se explica con más detalle el pasteado semiquímico, ya que es el proceso a partir del cual se ha obtenido la lignina como subproducto de la cocción de *Miscanthus giganteus*.

2.2.1 Pasteado semiquímico

El proceso de obtención de pasta papelera consiste en una cocción de la materia prima (*Miscanthus giganteus*), a unos 98-103 °C, con una disolución de hidróxido sódico y agua, en el reactor de digestión, con un posterior tratamiento mecánico para el refinado de la pasta (Biermann, 2010). En estas condiciones se produce una lejía negra menos contaminante que en los procesos químicos al sulfito y al sulfato (ya que el único agente químico usado es NaOH) pero de elevada carga orgánica. La principal diferencia de este tipo de lejías negras que provienen de plantas celulósicas estacionales, respecto de las de la madera, es que poseen un alto contenido en sílice. Dicha lejía negra contiene productos de degradación de la lignina y de la hidrólisis de la celulosa, así como el exceso de hidróxido sódico no reaccionado. En los cultivos no madereros destaca asimismo la presencia de una alta concentración de sílice en las lejías negras. Debido a estas altas concentraciones se produce un aumento de la viscosidad de las lejías cuando se intentan evaporar para su concentración, de forma que no es posible obtener un producto que pueda fluir con una cantidad menor del 60% en agua. Es decir, no se puede aplicar un método tradicional de concentración y posterior combustión en este tipo de lejías negras, sin haberles realizado algún tratamiento para la eliminación de los silicatos.

2.3 El *Miscanthus giganteus* como materia prima para la obtención de papel

El *Miscanthus giganteus* es un cultivo de crecimiento rápido que da lugar a altas producciones con poco consumo de recursos. La excepcional productividad del *Miscanthus giganteus* se explica por su metabolismo fotosintético, idéntico al de plantas tropicales como el maíz, la caña de azúcar o el sorgo. Gracias a este metabolismo, la planta optimiza la captación del CO₂ y su posterior transformación en materia orgánica (INRA, 2007).

Además, el *Miscanthus* vuelve a brotar cada año gracias a los rizomas que desarrolla en el suelo, y una sola fase de implantación puede asegurar más de quince años de cultivo. El

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*.

primer año es crítico, pues en este periodo la planta desarrolla sus raíces. Durante esta fase, el crecimiento vegetativo es escaso y la aparición de malas hierbas muy rápida, por lo que es necesario emplear herbicidas para asegurar el correcto enraizamiento de las plantas. Al finalizar el primer año, el triturado e incorporación de los restos al suelo crea una capa superficial que limita el desarrollo de las malas hierbas. En los años posteriores el crecimiento del cultivo es rápido y permite evitar el uso de herbicidas. El cultivo del *Miscanthus* no requiere tampoco el empleo de fungicidas ni de insecticidas. (INRA, 2011)

El *Miscanthus* es una materia prima interesante para la producción de pasta de papel, con un elevado contenido de celulosa y hemicelulosa. El pasteado semiquímico de *Miscanthus* puede ser beneficioso para el proceso de producción del cartón, el cual hoy en día es normalmente hecho de fibras secundarias (Marín y cols., 2009).

Su principal característica es que absorbe el dióxido de carbono en cantidades cuatro veces superiores a las plantas comunes. Posee asimismo un alto poder calorífico: una hectárea de cultivo equivale, en términos energéticos, a 10.000 litros de aceite combustible. Se calcula que si se cultivase *Miscanthus* en un 10 % de la superficie de la UE, éste absorbería un 9 % de las emisiones de CO₂ (EEA, 2011).

Ventajas como las citadas anteriormente, junto con su alto contenido en celulosa, han llevado a algunos investigadores a considerar al *Miscanthus giganteus* como una futura y prometedora materia prima para la industria de pasta celulósica y de papel (Marín y cols., 2009).

2.4 Lejías negras

2.4.1 Origen

Las lejías negras son los licores agotados de cocción del proceso de pasteado. Son disoluciones acuosas complejas que contienen la mayoría de los elementos inorgánicos originales (como NaOH, y sílice) y los degradados, sustancias vegetales disueltas (ácido acético, ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos, ácido sacárico, hemicelulosa, sales de sodio, xilanos,

y metanol, entre otros componentes), que aparecen, además de la lignina, como subproducto después del proceso de pasteado.

Normalmente, se producen alrededor de 7 toneladas de lejías negras al 15% en sólidos por tonelada de pasta obtenida. Las lejías negras deben ser concentradas hasta un elevado contenido en sólido, tanto como sea posible, si se persigue su aprovechamiento energético en las calderas de recuperación de tipo Tomlinson utilizadas habitualmente en la industria papelera. Esta preconcentración de las lejías debe llevarse a cabo en el evaporador, antes de su combustión, para que el calor recuperado sea máximo (*Biermann, 2010*).

2.4.2 Evaporación de lejías negras

Es deseable concentrar las lejías negras tanto como sea posible para hacer que la recuperación del calor procedente de la combustión de las lejías sea lo más eficiente posible, aunque cuando la lejía negra tiene alto contenido en sólidos, su viscosidad aumenta.

Los sistemas comerciales convencionales queman las lejías negras con un 65-73% en sólidos (*Biermann, 2010*). Como toda disolución acuosa, el punto de ebullición de las lejías negras aumenta con el aumento del contenido en sólidos, lo que se llama aumento ebulloscópico. Por ejemplo el aumento del punto de ebullición es de 3 °C cuando la lejía se concentra al 33% en sólidos, de 8 °C al concentrar 50% en sólidos, etcétera.

Existen distintos sistemas de evaporación: evaporador de efecto múltiple, evaporador de tubo vertical, evaporador de película descendente, evaporador de contacto directo o indirecto (*Biermann, 2010*).

2.5 La lignina

2.5.1 Características y estructura

La lignina es un producto polimérico natural que consiste en unidades de fenilpropano y su estructura es amorfa tridimensional (*Biermann, 2010*). Es una parte integral de los materiales lignocelulósicos (cuya cantidad presente varía entre 10-30%) (*Suhas y cols., 2007*) y surge de la polimerización deshidrogenativa de los tres precursores primarios que se muestran

en la figura 2.1., siendo dichos precursores el alcohol *p*-coumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico. En la obtención de la lignina se incorporan elementos como sílice, con menores cantidades de sodio y calcio, y trazas de otros metales, que al quemar dejan un residuo en forma de cenizas, más del 15% (Suhas y cols., 2007).

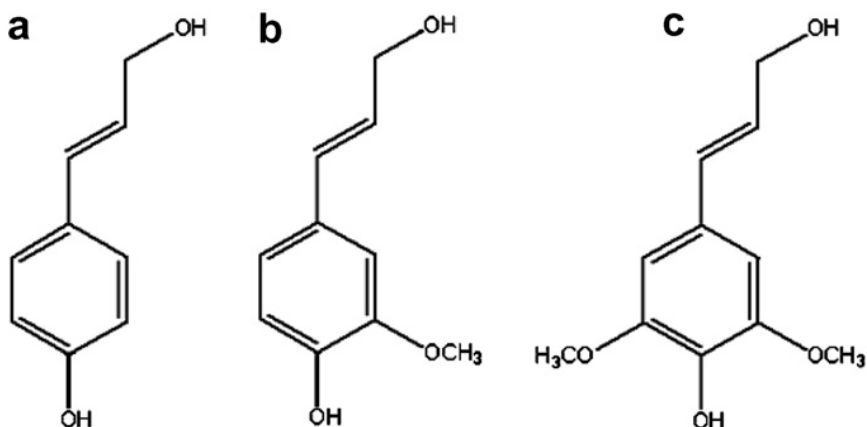


Figura 2.1. Unidades monoméricas constituyentes de los tres tipos distintos de lignina donde **a)** es el alcohol *p*-coumarílico, **b)** el alcohol coniferílico y **c)** el alcohol sinapílico (adaptado de Suhas y cols., 2007).

Se pueden distinguir tres tipos de lignina teniendo en cuenta su composición en las unidades estructurales. Ello permite distinguir entre lignina de madera blanda ("soft wood"), madera dura ("hard wood") o lignina de cultivos herbáceos ("grass lignin"). Las unidades que forman la lignina varían dependiendo del tipo que sea. Por ejemplo, una lignina de madera blanda típica, también llamada lignina de conífera, se compone principalmente de unidades de alcohol coniferílico (Figura 2.1b) (Suhas y cols., 2007).

2.5.2 Usos de la lignina

La lignina es usada como electrolito en la electroforesis capilar (Prokhorova y cols., 2011). Se estudió que las ligninas afectan al comportamiento de los analitos cargados negativamente, tales como ácidos carboxílicos y fenoles, aumentando su tiempo de migración. Se concluyó que la adición de las ligninas mejora los parámetros analíticos de cuantificación de fenol por electroforesis capilar. Por medio de un capilar simple no modificado se separó una mezcla de seis fenoles.

Ads y cols. (2011) modificaron la lignina, precipitaron ligninas procedentes de lejías negras producidas a partir de un proceso de pasteado de bagazo con NaOH y con peroxiácido. Las ligninas precipitadas se hidrolizaron con un 10% de HCl. Se incorporaron diferentes grupos funcionales en la lignina mediante reacciones de carboxilación y fosforilación. Además se llevó a cabo el entrecruzamiento de estas ligninas con epiclorhidrina. Finalmente, investigaron la eficiencia de absorción de los iones metálicos de la lignina y concluyeron que la lignina obtenida en el pasteado con peroxiácido y sus derivados muestran una mayor eficiencia de absorción de los iones metálicos de la lignina del pasteado con NaOH.

Por otro lado, *Nitz y cols. (2001)*, estudiaron la lignina como un bioestabilizador no tóxico para prevenir el ataque de microorganismos y para prolongar la vida útil de materiales biodegradables. El desarrollo de materias primas procedentes de la lignina como recurso renovable, ofrece una solución a los problemas de eliminación de residuos. Los problemas ambientales que surgen debido a las aguas residuales de las fábricas de pasta de celulosa se redujeron mediante la reutilización de la lignina. La lignina es utilizada como polímero biodegradable y gracias a su naturaleza como bioestabilizador no tóxico se usa en las películas de techos, plásticos agrícolas, lonas y aislamiento de los cables.

Otra de sus aplicaciones es como precursor para la producción de carbón activo. Los carbones activos obtenidos a partir de lignina tienen un alto contenido en carbono y la estructura molecular es similar a la del carbón bituminoso (*Suhas y cols., 2007*).

2.5.3 Lignina como precursor de carbón activo

2.5.3.1 Carbones activos

Los carbones activos son los adsorbentes más antiguos conocidos (*Suhas y cols., 2007*). Tienen una estructura muy porosa con una gran superficie específica, que puede comprender típicamente desde 500 hasta 2000 m²/g, y debido a esto posee una buena capacidad de adsorción frente a otras sustancias.

Los carbones activos están disponibles de dos formas principalmente: carbón activo en polvo (PAC) y carbón activo en gránulos (GAC). El PAC está compuesto de partículas finas, de menos de 0,2 mm de diámetro, y por lo tanto, presenta una gran superficie externa y baja resistencia a la difusión de materia. En consecuencia, la tasa de adsorción es muy elevada. Por otro lado, el GAC está compuesto de grandes partículas de carbón, de más de 5 mm de

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*.

diámetro, con baja superficie externa comparado con el PAC. Además, el GAC puede ser regenerado, mientras que esto normalmente no es posible con el PAC debido a la difícil separación del adsorbente tan fino y el fluido. Generalmente se prefiere un tipo u otro para la adsorción de gases y vapores dependiendo de lo que se quiera obtener. Por ejemplo, si se necesita regenerarlo para utilizarlo más veces el preferido es el GAC, por el contrario si es para quitar de una corriente una impureza se prefiere el PAC por que al no poderse regenerar es preciso conseguir que la sustancia a adsorber quede retenida en el carbón activo y no en la corriente. En el uso de sistemas de filtración en lecho fijo, la forma granular es más adaptable al contacto continuo.

Varios materiales como el carbón, cascaras de cacahuete, lignito, madera y turba se han utilizado para preparar carbones activos. En bibliografía se utilizan básicamente dos métodos de activación básicos (Suhas y cols., 2007): la activación física y la activación química.

2.5.3.2 Activación física

Es un proceso en el que el precursor se transforma en carbón activo usando gases y normalmente se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa se da la pirólisis de la lignina usando nitrógeno como atmosfera inerte a una temperatura entre 600-900°C. Normalmente el *char* desarrollado en esta etapa no es poroso. Por tanto ha de efectuarse una segunda etapa, la activación, en la cual el *char* se pone en contacto con un gas oxidante como CO₂ o vapor de agua en un intervalo de temperatura de 700-1200°C, cuyo resultado es la eliminación de parte del carbono fijo del *char* y el desarrollo de una estructura microporosa.

2.5.3.3 Activación química

Este proceso consiste en impregnar el *char* con un agente químico, como H₃PO₄, KOH o NaOH, seguido de un calentamiento bajo un flujo de nitrógeno a temperaturas entre 450-900°C, dependiendo de la sustancia que se utilice para impregnar. Dicho calentamiento y la activación se dan simultáneamente. El método suele dar como resultado materiales con elevado volumen de microporos y amplio intervalo de tamaño de partículas por lo que preferentemente se aplican en la fase líquida.

2.5.3.4 Estudios de preparación de carbones activos a partir de ligninas previamente realizados

Suhas y cols. (2007) efectuaron una revisión bibliográfica exhaustiva sobre producción de carbones activos a partir de ligninas que se resume a continuación.

Gergova y cols. (1994), en su estudio de la producción de carbones activos procedentes de subproductos agrícolas sugirieron que la microestructura depende en gran medida de la textura de la planta original de la correspondiente materia prima, es decir, del contenido de lignina y celulosa. Además, de sus estudios de lignina hidrolítica y celulosa cristalina se sugirió que el *char* de lignina tiene más volumen de poro total en comparación con el *char* de celulosa.

Los resultados obtenidos por *Órfão y cols. (1999)* muestran también que se pueden preparar *chares* adecuados a partir de materiales lignocelulósicos. En este estudio se sugería que la lignina es el componente principal responsable de la mayoría del *char* producido.

Zanzi y cols. (2002) en su estudio de pirólisis de residuos agrícolas a altas temperaturas también observaron que un mayor contenido de lignina en el material da un mayor rendimiento a *char*. Una observación similar hicieron *González y cols. (2003)* en su estudio de pirólisis de huesos de cereza y se sugirió que la lignina es la principal fuente de formación de *char*, mientras que la celulosa y hemicelulosa son las fracciones volátiles.

Reed y Williams (2004) estudiaron cinco tipos de biomasa y también concluyeron que la materia prima tiene influencia sobre las características de carbones activos. De los cinco materiales usados, el que tiene mayor contenido de lignina produce una mayor cantidad de *char*, que a su vez produce la mayor cantidad de carbón activo.

Se efectuaron estudios para comparar el desarrollo de carbones activos producidos bajo condiciones idénticas procedentes de cáscara de palmera y coco (*Daud y Ali, 2004*). En dichos estudios se señalaba que la tasa de activación es mayor, y que además es más fácil activar el *char* (carbonizado en atmosfera de nitrógeno), teniendo más contenido de celulosa que teniendo más contenido de lignina. Por otra parte, la superficie y la porosidad del material producido con alto contenido de lignina, es decir, carbones basados en cáscara de palmeras, resultaron ser mayores comparados con los carbones activos basados en cáscara de coco.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*.

Sharma y cols. (2004) estudiaron la caracterización de *charres* de lignina, y también encontraron que éstos tienen baja reactividad comparados con otros de los constituyentes de la biomasa, debido a su naturaleza altamente reticulada.

La lignina ha resultado ser efectiva en la creación de poros, como se refleja en el trabajo de *Kennedy y cols. (2004)*, que prepararon compuestos de carbones activos de cáscara de arroz por activación química usando ácido fosfórico. En dicho estudio se sugería que, durante la activación, la apertura de los poros en la superficie de la cascara de arroz es debida a la extracción de sustancias, por disolución de ligninas y otros componentes minerales de la cáscara durante el proceso de impregnación, y esta creación de poros es responsable del incremento de la superficie y de la porosidad.

Jagtoven y Derbyshire (1998) al producir carbones activos a partir del álamo amarillo y del roble blanco usando activación química, encontraron que la activación química de la lignina produce sobre todo microporos, mientras que la activación química de la celulosa produce una mezcla de tamaños de poro. Por otra parte, ellos también sugirieron, en contradicción de otros autores, que el ácido ataca a la lignina y a la hemicelulosa primero, posiblemente debido a un acceso más fácil a los polímeros de lignina amorfos que a los de celulosa, que son cristalinos.

Khezami y cols. (2005) produjeron carbones activos a partir de componentes de madera en polvo (celulosa, lignina y xilano). En dicho estudio se concluyó que todos los componentes básicos de la madera son capaces de producir carbón activo. Sin embargo, también se señaló que estos carbones activos tienen características similares y que la microporosidad es debida a la celulosa y no a la lignina y hemicelulosa.

Lázaro y cols. (2007) realizaron un estudio con una serie de carbones activos preparados a partir de carbón español de baja calidad para evaluar la influencia de las condiciones de activación en la estructura porosa y en la superficie química del material resultante. Esta optimización fue llevada a cabo con el principal objetivo de obtener un carbón activo apropiado que se adaptase a las características deseables de un soporte de catalizador. Los *charres* se activan con vapor de agua en un reactor de lecho fluidizado. La influencia de la temperatura de activación, el flujo de gas, el porcentaje de vapor y el tiempo de residencia fueron evaluados y se obtuvieron los resultados que se comentan a continuación. Respecto a la temperatura de activación, se comprobó que para el mismo flujo, porcentaje de vapor y

mismo tiempo de residencia del vapor, los microporos predominan a menores temperaturas (≈ 973 K) mientras que al aumentar la temperatura por encima de 973 K se crean más mesoporos, al igual que si se aumenta la temperatura aumenta la superficie específica. En relación al tiempo de residencia del vapor de agua, si aumenta mucho se forman más mesoporos y macroporos que microporos. Y, por último, a mayor porcentaje de vapor en la corriente de gas mayor desarrollo de la porosidad del carbón.

Carrot y cols. (2008), en su estudio en la comparación de ligninas procedentes del proceso kraft y del hidrolítico, utilizaron temperaturas de activación de 750 °C, ya que observaron en sus experimentos que calentando en atmosfera inerte hasta esta temperatura se empieza a descomponer el material. Así empezando a activar a 750°C no había tanta descomposición del char.

2.6 Proceso de pirólisis en dos etapas

La pirólisis es la descomposición térmica de una sustancia que ocurre en ausencia de oxígeno. Existen varios tipos de pirólisis dependiendo de la temperatura, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia. Como se observa en la tabla 2.2, un proceso de pirólisis a baja temperatura y elevado tiempo de residencia del vapor favorece la producción de char. Por otro lado si se utilizan elevadas temperaturas y tiempos de residencia del vapor en el reactor, se obtiene mayor conversión a gases. Utilizando una temperatura media y bajos tiempos de residencia del vapor se obtendrán más líquidos.

Tabla 2.2. Tipos de pirólisis (*Adaptado de Bridgwater, 2004*).

Procesos	Condiciones	Líquido	Sólido	Gas
Pirólisis rápida	Temperatura media, bajos tiempos de residencia del vapor en el reactor	75%	12%	13%
Carbonización	Baja temperatura, tiempos de residencia muy elevados	30%	35%	35%
Gasificación	Alta temperatura, elevados tiempos de residencia	5%	10%	85%

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*.

Como se puede comprobar en la tabla, la pirólisis a bajas velocidades de calentamiento suele enfocarse a la obtención de un sólido carbonoso como principal producto del proceso, el cual, en consecuencia, suele denominarse carbonización (*Ábrego, 2010*). En concreto, el uso de bajas velocidades de calentamiento y bajas temperaturas finales de pirólisis es el proceso históricamente preferido para el tratamiento termoquímico de biomasa. En estas condiciones, el producto obtenido de materiales lignocelulósicos se denomina carbón vegetal (charcoal), de aplicación directa como combustible y como agente reductor más utilizado en la industria metalúrgica. Por otro lado, la pirólisis a bajas temperaturas es la etapa preliminar de la producción de carbones activados a partir de todo tipo de materiales biomásicos. En ambos casos, el principal efecto producido mediante la pirólisis es la eliminación de parte de la materia volátil. Desde el punto de vista del primer caso, el proceso convierte la biomasa en un sólido más reactivo y denso (y fácil de transportar o manejar); en el segundo caso, crea la estructura porosa preliminar que puede desarrollarse mediante etapas posteriores de tratamiento del sólido.

En la creación de la estructura porosa preliminar es clave en la mayoría de los casos el mantenimiento de bajas velocidades de calentamiento del material, de forma que la liberación de la materia volátil de la lignina se produzca gradualmente, sin dar lugar a poros demasiado grandes. Por esta razón, la mayoría de procesos de carbonización se realizan mediante pirólisis lenta (*Ábrego, 2010*).

En este proyecto se efectúa un proceso de pirólisis en dos etapas, ya que existen estudios previos efectuados por miembros del Grupo de Procesos Termoquímicos que han permitido obtener buenos resultados en la valorización de lodos de depuradora (*Casado, 2009; Ábrego, 2010*). Estas dos etapas consisten en:

- Pirólisis a baja temperatura (250-350°C) o torrefacción. En esta etapa se intenta eliminar la mayor parte de agua y CO₂ posibles para aumentar el poder calorífico inferior (PCI) de los líquidos y gases orgánicos que se obtendrán en la posterior etapa de pirólisis a temperatura media.
- Pirólisis a temperatura media (500-600°C), donde se obtienen los gases y líquidos de esperado alto PCI y el *char* de baja superficie específica.

Se ha encontrado que la mejor temperatura para realizar un tratamiento de torrefacción de fangos de depuradora es de 300 °C (*Ábrego, 2010*). En esas condiciones, dióxido de carbono y agua constituyen un porcentaje muy alto del peso total de productos volátiles generados, y al mismo tiempo, el sólido resultante tiene mayor densidad energética en comparación con el fango inicial.

Este proceso de pirólisis en dos etapas tiene tres ventajas fundamentales:

- Se produce la eliminación de agua y CO₂ de manera notable en la primera etapa de pirólisis, inertes de cara a una posible combustión de las fracciones líquida y sólida generadas posteriormente. En consecuencia, el líquido de pirólisis, previsiblemente, presentará un menor contenido en agua, mientras que el gas producido tendrá mayor poder calorífico al contener una menor cantidad de dióxido de carbono, si bien no se puede descartar la formación adicional de ambos compuestos por reacción química durante el proceso de pirólisis.
- En segundo lugar, tanto el CO₂ como el H₂O pueden utilizarse como agentes activantes en la mejora de las propiedades de adsorción del char obtenido en la etapa de pirólisis, en condiciones experimentales a determinar.
- Por último, el char resultante de esta primera etapa de torrefacción podría someterse a la etapa de pirólisis con un menor requerimiento energético, respecto a la pirólisis del lodo inicial. Este hecho se debe a que gran parte de la endotermicidad del proceso global de pirólisis se atribuye a las reacciones de deshidratación y depolimerización que se dan a bajas temperaturas.

Tras los experimentos de pirólisis, *Ábrego (2010)* preparó carbones activos en las siguientes condiciones: los agentes activantes que utilizó fueron CO₂ y H₂O generados en la etapa de pirólisis a bajas temperaturas; los experimentos previos de calentamiento se realizaron con 3 g de sólido, temperatura en rampa de 10 °C/min, 100 mL N/min N₂, hasta llegar a las temperaturas de activación que se utilizaron 750-850 °C; los experimentos de activación, una vez hecho este calentamiento en atmósfera de nitrógeno, se realizaron mediante la introducción de los agentes activantes durante 1 hora, manteniendo la temperatura constante. Los materiales obtenidos tenían valores de superficie específica entre 16 y 132 m²/g.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se exponen de forma resumida los sistemas y procedimientos experimentales utilizados en el presente proyecto.

Se han utilizado dos instalaciones experimentales principalmente. En la primera planta se ha llevado a cabo la pirólisis de la lignina; mientras que en la segunda se ha realizado la activación. Previamente, la lignina ha sido sometida a un acondicionamiento, a través un proceso de molienda y posterior tamizado. Finalmente, se ha utilizado una tercera instalación experimental para estudiar el uso de los carbones activos obtenidos como adsorbentes de sulfuro de hidrógeno de un gas que simula una corriente producto típica proveniente de la gasificación de lodos de depuradora.

3.1 Materiales y reactivos

El material de partida empleado es la lignina obtenida del *Miscanthus giganteus* proporcionada por la empresa Straw Pulping Engineering S.L. (SPE). Dicha lignina ha sido obtenida de los licores agotados de cocción del proceso de pasteado semiquímico. La separación de la lignina del licor se realiza mediante precipitación ácida con un ácido fuerte, como H_2SO_4 , para disminuir el pH hasta un valor aproximado de 2, y que precipite así la lignina. Una vez conseguida la precipitación de la lignina, se separa de la lejía por filtración, utilizando un filtro prensa. El precipitado se seca a 105°C en una estufa y posteriormente se tamiza para obtener una distribución de tamaño de partícula entre 160 y 320 μm .

3.2 Instalaciones empleadas

3.2.1 Planta de pirólisis de la lignina

Para poder llevar a cabo los experimentos de pirólisis de lignina fue necesario diseñar y construir una nueva instalación experimental que permitiera la preparación de suficiente cantidad de *char* precursor para efectuar los posteriores experimentos de activación. Para ello,

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

se decidió acondicionar una mufla de la marca HOBERSAL, modelo HCV56-12 PAD, y diseñar y construir un reactor que permitiera efectuar la pirólisis en atmósfera inerte. Dicho reactor fue diseñado por el Grupo de Procesos Termoquímicos en el que se ha llevado a cabo este proyecto, teniendo en cuenta las dimensiones, los perfiles de temperatura y la cantidad de muestra que se podría pirolizar. Dentro de la mufla se introduce el reactor, que contiene una cestilla donde se aloja el material a pirolizar. En la zona de salida de gases de la mufla se ha acoplado una tubería de aluminio que conduce los gases hacia una campana extractora como se puede ver en la figura 3.1.



Figura 3.1. Planta experimental de pirólisis.

El gas inerte que se emplea para arrastrar los gases de la pirólisis es nitrógeno de alta pureza (Air Liquide 5.0, pureza mínima: 99,999%). Éste se conduce desde las balas comerciales, pasando por un regulador de presión situado al lado de la planta. El nitrógeno entra al reactor mediante un tubo de acero inoxidable 316 de 1/8" de diámetro externo, que se introduce por la oquedad situada en la parte de arriba de la mufla. Dicho tubo es introducido hasta el interior del reactor, con objeto de alimentar el gas inerte en su seno tanto para efectuar el barrido previo a la pirólisis, a fin de eliminar el oxígeno en la atmósfera de reacción, como de servir de gas de arrastre de los productos gaseosos de la pirólisis.

Se emplea un termopar de tipo K en contacto directo con el sólido colocado en la cestilla, para poder medir la temperatura a la que se encuentra la muestra, leyendo en todo momento la temperatura del sólido mediante un lector de la marca OSAKA OK51. El control de temperatura se efectúa mediante un controlador WEST INSTRUMENT, modelo 6600, con el que cuenta la mufla.

La cesta, cuyo esquema se observa en la figura 3.2, queda colgada a 6 cm, aproximadamente, de la parte superior del reactor, de manera que queda emplazada en el centro del reactor. Tiene una altura de 4,41 cm y un diámetro interior de 5,78 cm. Se coloca una cantidad de 20 g de lignina para cada experimento, cantidad que se ha considerado óptima teniendo en cuenta los perfiles de temperatura que puede haber en el sólido y asegurándose de que la pirólisis se realice de manera lo más homogénea posible en toda la muestra.

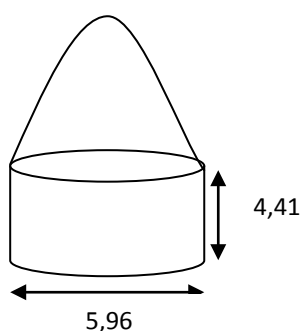


Figura 3.2. Cesta utilizada para los experimentos de pirólisis.

Por otro lado, el reactor que se emplea se observa en la figura 3.3 y 3.4. Está constituido por dos partes, ambas de acero inoxidable 304; un cuerpo principal cilíndrico de 19,25 cm de altura, 10,40 cm de diámetro exterior y 9,90 cm de diámetro interior, donde queda aislada la cesta de la que se ha hablado anteriormente; y una tapa acoplable que se coloca en la parte superior del cilindro para que permanezca cerrado. La tapa se encaja y desencaja para meter la cesta, y posee un gancho donde se sujeta dicha cesta y un orificio de 1,10 cm de diámetro por donde sale el gas. A esta parte se halla acoplada una tubería por la que se introduce el gas, como se ha explicado anteriormente.

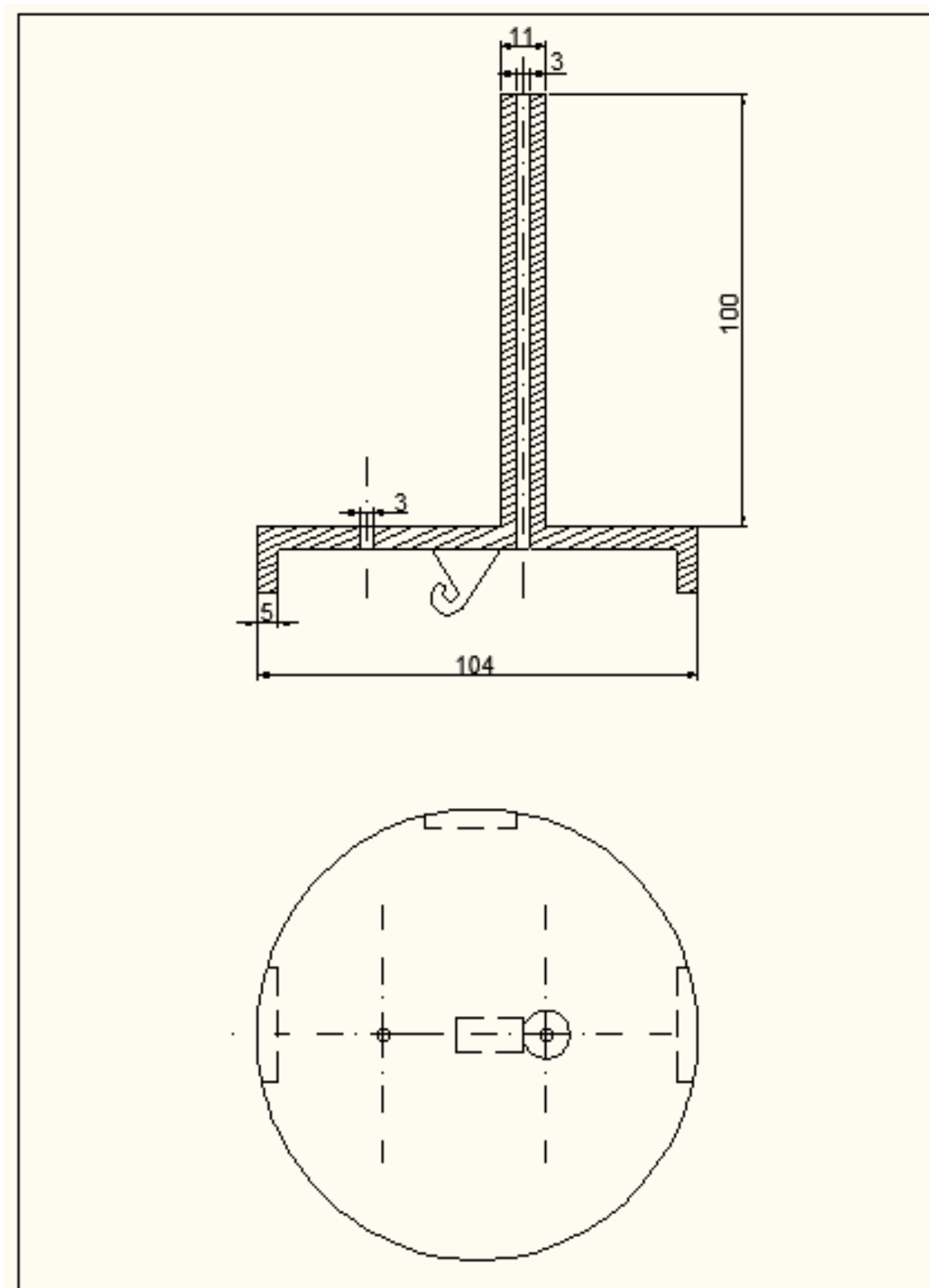


Figura 3.3. Planta y alzado de la parte superior del reactor de pirolisis.

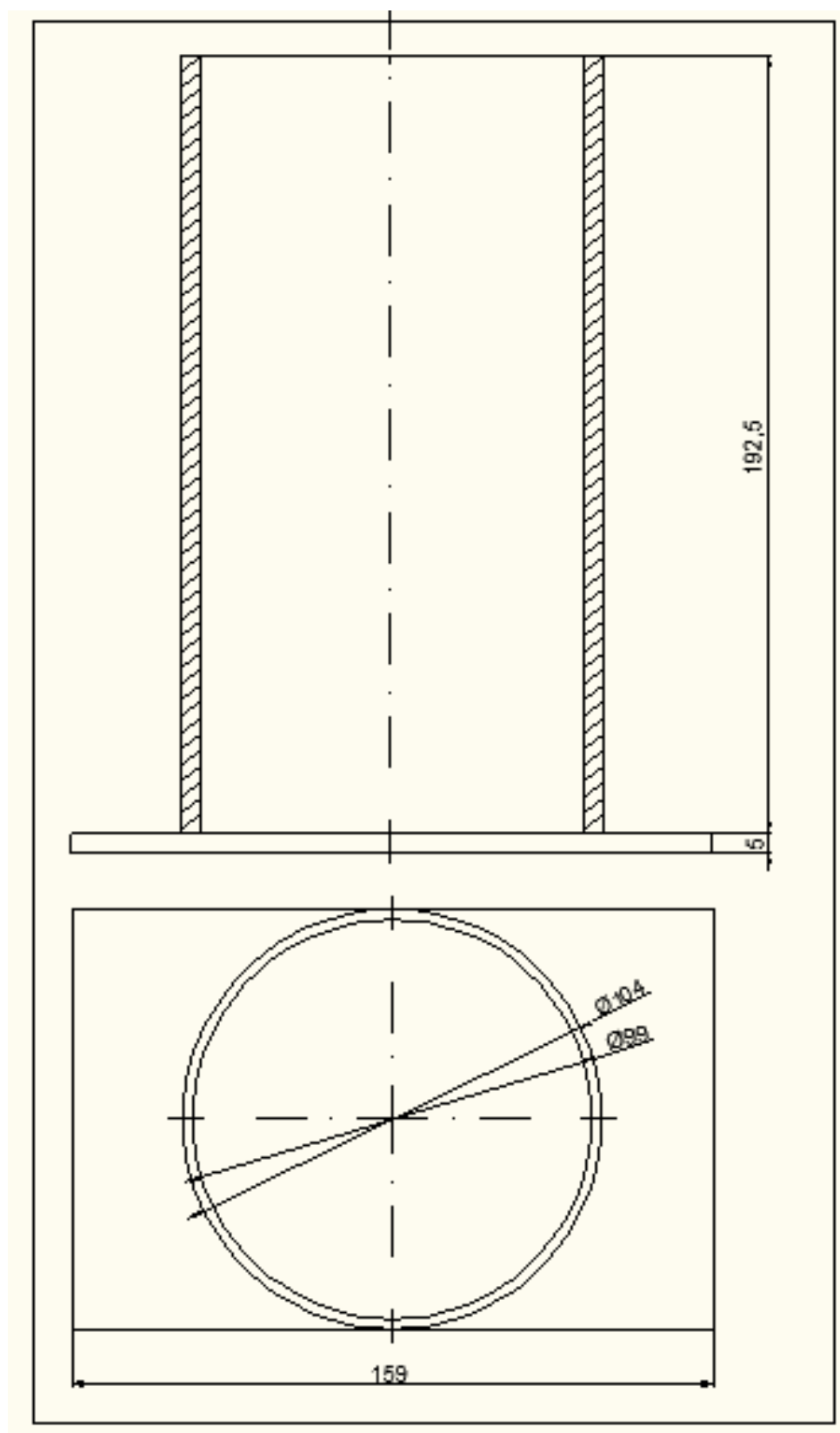


Figura 3.4. Planta y alzado de la parte inferior del reactor de pirólisis.

3.2.2 Planta de activación

En la figura 3.5 se puede ver un esquema general de la instalación experimental a escala de laboratorio donde se lleva a cabo el proceso de activación física:

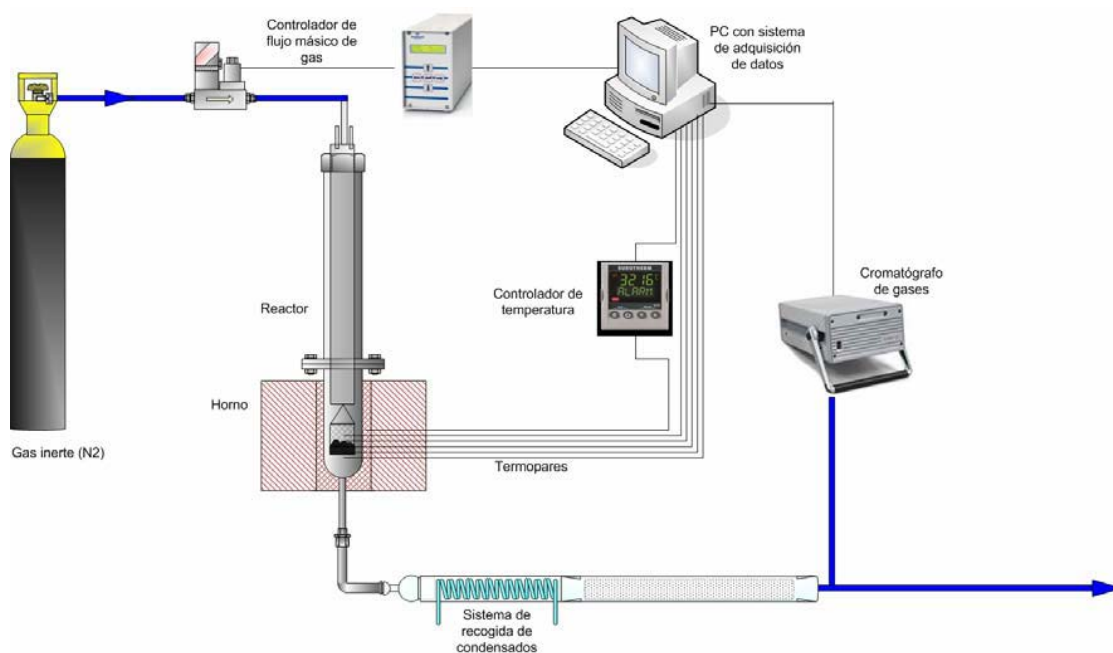


Figura 3.5. Esquema de la planta de activación.

Esta planta consta de:

3.2.2.1 Controladores de caudal

El caudal de nitrógeno se controla mediante un controlador de flujo másico BRONKHORST HI-TEC EL-FLOW F201C, provisto de su propio controlador Proporcional, Integral y Derivativo (PID), que permite efectuar el control un intervalo de caudales entre 0 y 1500 mL N/min.

El caudal de CO₂ se controla mediante un controlador Alicat Scientific MCS/MCRS Series 316 L, controlando en un intervalo de 0-40 mL N/min. En este proyecto se ha utilizado 11 mL N/min de CO₂.

3.2.2.2 Controlador de temperatura

El control de la temperatura en el interior del reactor y en el horno se efectúa a través de un regulador/programador PID de la marca EUROTHERM 3216 CC.

3.2.2.3 Termopares

Se emplea un termopar de tipo K para poder medir la temperatura del interior de la muestra, el cual está unido directamente desde la muestra al controlador del horno.

3.2.2.4 Sistema de adquisición de datos

Se utiliza la aplicación informática Cerity QA-QC para efectuar el control del Micro GC, con el cual se obtienen los datos de los análisis del gas que sale del reactor.

3.2.2.5 Reactor

Es un reactor de lecho fijo, presenta las siguientes dimensiones: 90 mm de diámetro y 150 mm de longitud (parte fija del reactor). El reactor se encuentra sostenido por una estructura metálica, en el interior de la cual está el horno eléctrico, rodeado de lana de cuarzo para evitar pérdidas de calor. Consta de dos partes: la inferior está fijada a la estructura; la superior es móvil, de manera que se puede manipular la cestilla que cuelga al final de ésta, con el objetivo de introducirla de una forma rápida en la zona fija de dicho reactor. Una unión con cono y contracono de teflón permiten que la conexión entre ambas partes del reactor (móvil y fija) sea estanca, de forma que no haya pérdida de gases. En la figura 3.6 se muestra la parte móvil del reactor unido a la parte fija mediante dicho racor.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*



Figura 3.6. Reactor de lecho fijo.

El nitrógeno tiene la entrada por la parte superior del reactor, llega directamente al material y, junto con los demás gases desprendidos, pasa por el sistema de condensación. Después dichos gases se introducen en el Micro GC para ser analizados.

El interior del reactor lleva un pequeño gancho para colocar la cestilla que contendrá la muestra de lignina, como se muestra en la figura 3.7. Esta cesta está centrada en el interior del reactor con objeto de garantizar que la transferencia de calor sea lo más uniforme posible en todo el material contenido en la cesta, minimizando así los perfiles longitudinales de temperatura. El material con el que está construida es acero refractario AISI 316. Posee unas dimensiones de 10 mm de radio y 21 mm de altura.



Figura 3.7. Extremo de la parte móvil del reactor con los termopares y la cestilla.

3.2.2.6 Horno

Está construido de fibra cerámica y se encuentra montado dentro de una estructura metálica revestida de lana de vidrio para evitar pérdidas de calor. Es un horno tubular de la marca Watlow modelo VC404A06T, con una potencia de 900 W. La temperatura máxima que puede alcanzar son 1100°C. Sus dimensiones son: 152 mm de longitud, 102 mm de diámetro interno y 300 mm de diámetro externo.

3.2.2.7 Sistema de recogida de líquidos

El sistema de recogida de líquidos está constituido por los siguientes elementos:

- Boquilla de vidrio unida a la parte inferior del reactor, que es metálica, por una pinza también de metal, para evitar la entrada o salida de gases.
- Serpentin que está refrigerado por un baño que contiene una mezcla de agua y de etilenglicol y que se encuentra a 0,6 °C para que condense la fracción líquida.

3.2.2.8 Sistema de análisis de gases

Los gases han sido analizados empleando un micro-cromatógrafo de gases portátil de la marca Agilent modelo 3000A. Este modelo está provisto de dos canales de análisis independientes, con un inyector que es común a dichos canales. En uno de los canales, CANAL A, hay una columna capilar de tipo Plot U con una precolumna, la Plot Q, equipada con un detector de conductividad térmica (TCD) que analiza CO₂, C₂H₄, C₂H₆ y C₂H₂. En el otro, CANAL B, el módulo es un tamiz molecular con un TCD que analiza H₂, N₂, CH₄ y CO.

Los gases portadores son diferentes de un canal a otro, el que posee la columna de tipo Plot U emplea helio y el canal del tamiz molecular emplea argón.

Se coloca un filtro antes de la entrada del Micro-GC. Se trata de una membrana que separa el líquido del gas y evita el flujo de líquidos y partículas pequeñas en el inyector, evitando así la obstrucción de la entrada o del inyector.

Las condiciones de operación del Micro-GC se detallan en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Condiciones de operación del Micro GC.

Temperatura canal A (°C)	70
Presión canal A (psig)	10
Temperatura canal B (°C)	85
Presión canal B (psig)	30
Temperatura del inyector (°C)	100
Tiempo de muestreo (s)	15
Tiempo de inyección (s)	0,1
Tiempo de análisis (s)	138
Tiempo de postanálisis (s)	40
Duración total del análisis (s)	193

Para calibrar el MicroGC se utiliza una botella de gas patrón con la siguiente composición: 14,99% de CO₂, 1,51 % de C₂H₄, 0,20% de C₂H₆, 0,19% de C₂H₂, 0,5% de H₂S, 10,12% de H₂, 58,36% de N₂, 4,12 de CH₄ y 10,01% de CO.

3.2.3 Planta de desulfuración

En la figura 3.8 se muestra el esquema de la instalación experimental utilizada para el estudio de diferentes sólidos como materiales adsorbentes.

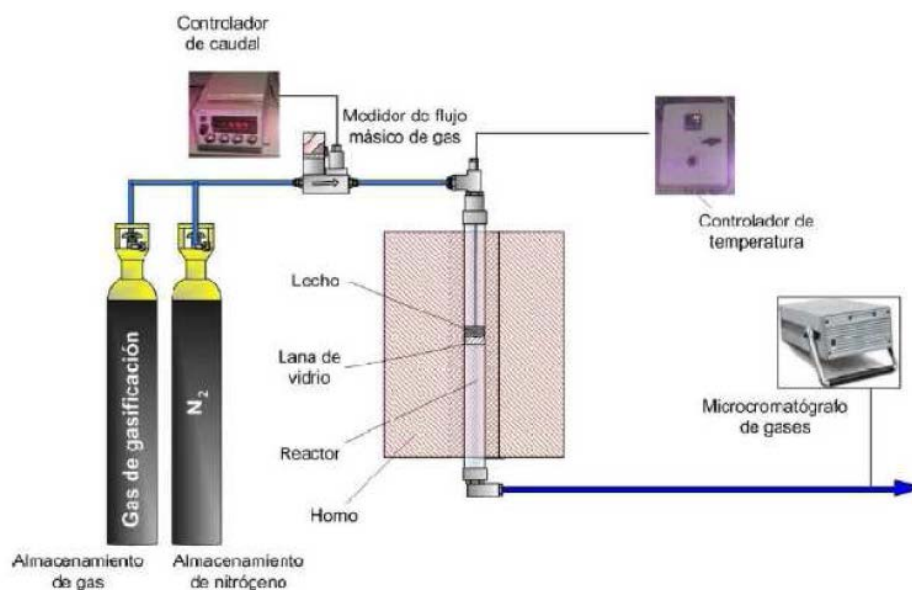


Figura 3.8. Esquema de la planta de desulfuración.

A continuación se describen detalladamente los equipos que componen la planta.

3.2.3.1 Botellas de almacenamiento de gases

Para la realización de estos experimentos, se han utilizado dos corrientes de gases: gas patrón y nitrógeno. Antes de llegar al medidor de flujo másico, las conducciones a través de las cuales se transportan los gases, se conectan a una llave de tres vías que permite el paso al reactor de la corriente deseada.

- Botella de gas patrón

Se utiliza una mezcla comercial de gases que simula la composición de un gas de gasificación. La composición de este gas patrón es la misma que la utilizada en la planta de activación para efectuar el calibrado del cromatógrafo de gases. La botella de gas posee un regulador de presión de forma que modificando esta presión el gas es conducido desde esta botella, a través de las líneas de conducción, hasta un medidor de flujo másico si la llave está colocada de forma que permita la circulación de esta corriente por el sistema.

- Botella de nitrógeno

El nitrógeno se emplea para crear una atmosfera inerte durante el calentamiento previo hasta la temperatura necesaria (700 °C-900 °C) a la que se llevará a cabo el experimento. Este

gas proviene de una toma de presión situada junto a la planta. A través de las líneas de conducción, el nitrógeno llega al medidor de flujo másico, y posteriormente al reactor.

3.2.3.2 Medidor de flujo másico

Para conseguir un caudal constante de gas de gasificación durante la realización del experimento se ha empleado un medidor de flujo másico de gas por efecto térmico, de la marca Bronkhorst Hi-Tec. Este medidor de flujo másico está conectado a un controlador que se encarga de regular el caudal mediante la variación del grado de apertura del medidor. El caudal deseado de gas de gasificación llega al medidor con una presión manométrica de 2 bar y sale del mismo a una presión de 1 bar.

3.2.3.3 Reactor de lecho fijo

El reactor empleado es un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo. En él van a tener lugar reacciones catalíticas en discontinuo para el sólido y continuo para el gas. Las dimensiones de este reactor tubular son de 410 mm de longitud y 12 mm de diámetro interno. A una distancia de 185 mm de la parte superior del reactor, existe un estrechamiento donde se coloca lana de vidrio que hará de soporte del lecho en el interior del reactor. La posición a la que se encuentran el lecho y el termopar corresponde con la región isoterma del horno que fue determinada a partir del perfil de temperatura existente en el reactor, estudio que fue realizado en trabajos anteriores en el Grupo de Procesos Termoquímicos.

3.2.3.4 Horno

El reactor está situado en el interior de un horno eléctrico, cilíndrico y de acero refractario. Mediante este horno, que está conectado a un controlador de temperatura, se consigue el calentamiento o enfriamiento que permitirá alcanzar la temperatura deseada en el interior del reactor.

3.2.3.5 Termopar

El termopar utilizado es de tipo K. Estos tipos de termopares miden en un rango amplio de temperatura (desde -200°C a 1372°C) con una sensibilidad de 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ aproximadamente. El extremo del termopar para medir la temperatura debe estar próximo al

lecho y dentro de la región isoterma del reactor. Para ello, este se coloca a una distancia de 160 mm desde la parte superior del reactor. La función de este termopar es proporcionar el valor de temperatura existente en el lecho. A partir de esta temperatura, el controlador, al cual está conectado el termopar, regula la temperatura existente en el horno en función de la consigna deseada.

3.2.3.6 Sistema de análisis de gases

El sistema utilizado es el mismo que en la planta de activación.

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 *Pretratamiento de la lignina*

Previamente a la pirólisis, la lignina debe someterse a molienda y tamizado para conseguir la distribución deseada de tamaños de partícula. Para conseguirlo, la lignina se introduce en un molino de bolas, donde se tritura y de aquí se pasa a una tamizadora eléctrica FT 200 M.

En la tamizadora se usan tamices con luces de malla de 315 a 106 μm para obtener el tamaño de partícula requerido.

3.3.2 *Experimentos de pirólisis*

Se introducen aproximadamente 20 g de lignina en la cesta y ésta se introduce en el reactor. Se hace circular una corriente de N_2 por el interior del reactor, y tras unos minutos se ponen en marcha la mufla operando con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura deseada, 500, 550 o 600 $^\circ\text{C}$. Cuando la muestra llega a dicha temperatura, se apaga la mufla y se deja enfriar el reactor manteniendo el N_2 para continuar con una atmósfera inerte. Cada experimento tiene la duración de un día.

3.3.3 *Experimentos de activación*

En todos los experimentos se introduce la muestra en la cestilla, aproximadamente 3 g de *char*, se coloca en la parte móvil del reactor y después se introduce en el horno. Una vez que está listo todo para la realización del experimento (sistema de refrigeración y, sobre todo,

la ausencia de oxígeno para asegurar condiciones de activación), se efectúa un calentamiento en rampa de 10°C/min de la muestra fijando los valores de las siguientes variables operacionales: temperatura del *char*, temperatura de activación y composición de los gases de activación. La activación tiene una duración de 20 minutos, ya que es el tiempo en que se está desprendiendo CO₂ en la etapa de torrefacción (desde una temperatura de 100°C hasta la temperatura final de 300°C), dado que el objetivo era aprovechar los gases que se desprenden en la etapa de pirólisis en la etapa de activación. Los caudales de los gases de activación se detallan en el anexo I.

Para cada uno de los experimentos se han tomado los siguientes datos experimentales:

- Se determina el peso del carbón activado. Para ello se pesa la cestilla, se tara la balanza y se pesa la muestra. Al finalizar el experimento, se pesa la cestilla con la muestra y a esto se le resta el peso de la cestilla para hallar así el peso del sólido obtenido.
- Se determina la composición del gas de salida. Mediante un Micro GC se obtienen los porcentajes en volumen de H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆, en semicontinuo, con análisis de muestras consecutivos cada 3 minutos aproximadamente. De esta manera se determina como varía la composición de la corriente de gas a la salida del reactor con el tiempo. A partir de los porcentajes en volumen de los gases determinados por el análisis, y conociendo el caudal de N₂ introducido, que es igual al caudal de N₂ de salida, se puede determinar el caudal de los demás gases.
- No se determina el peso de la fracción líquida porque en todos los experimentos la formación de líquido ha sido despreciable.

3.3.4 Experimentos de adsorción

Se realizaron experimentos de adsorción con unos de los carbones activos obtenidos. Dichos experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera: se introduce un gramo del material desulfurante en el reactor, éste se coloca en el interior del horno y se conecta la entrada y salida del reactor con las conducciones del gas. Se pasa nitrógeno para tener una atmósfera inerte hasta que el reactor alcanza la temperatura a la que se llevará a cabo el

experimento. Una vez que se llega a la temperatura deseada, se cambia la posición de la llave de tres vías de manera que pase el gas patrón y mediante cromatografía se sigue durante 2 horas la composición de los gases de salida. Se ha elegido el caudal de 50 mLN/min para trabajar en los experimentos.

3.4 Métodos de análisis y caracterización de los sólidos.

3.4.1 Adsorción de N_2

Para determinar la superficie específica de los carbones activos obtenidos se realizó un análisis de las isothermas de adsorción mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.4.1.1 Tipos de isothermas

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. En la figura 3.9 se observan los seis tipos de isothermas de adsorción de la clasificación establecida por la IUPAC.

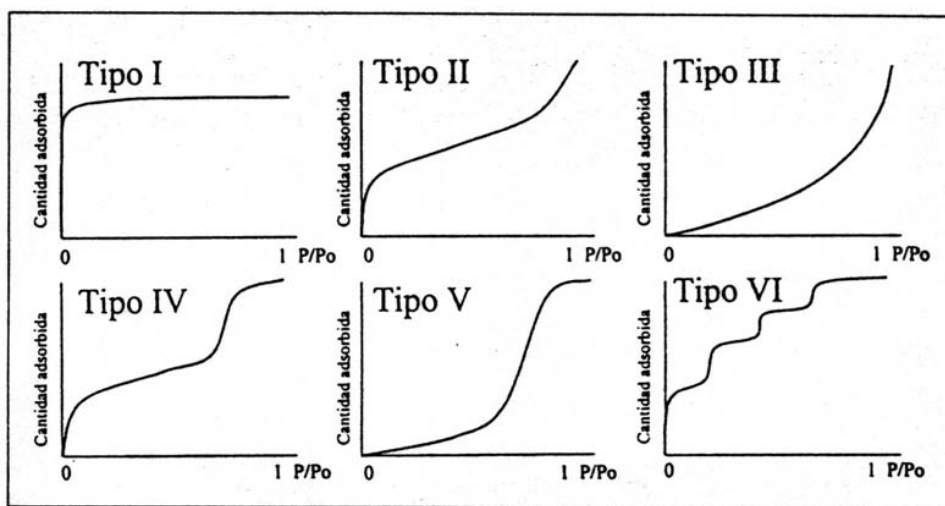


Figura 3.9. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas, es característica de los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la

interacción adsorbato-adsorbente es baja, como ocurre por ejemplo en la adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no tiende hacia arriba. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Las isotermas de adsorción pueden presentar histéresis, que se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos.

Hay distintos tipos de ciclos de histéresis (*Universidad de Alicante, 2011*) que se describen a continuación y se pueden observar en la figura 3.10:

- Tipo A. Se caracteriza porque las ramas de adsorción y desorción son muy pendientes a presiones relativas intermedias. Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares con forma de bote de tinta.
- Tipo B. Se caracteriza por poseer una rama de adsorción muy pendiente cerca de la saturación, produciéndose la desorción a presiones intermedias, característica de poros formados por dos láminas paralelas. Este tipo de histéresis ocurre en el grafito e hidróxidos de aluminio.
- Tipo C. Se caracteriza por producirse una brusca subida de la rama de adsorción a presiones relativas medias, y una rama de desorción algo pendiente, también situada a presiones relativas intermedias. Es característica de materiales con poros esféricos todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.
- Tipo D. Es análogo al tipo B, pero con una rama de desorción mucho más pendiente.
- Tipo E. Se caracterizan por presentar una rama de adsorción muy pendiente y de desorción mucho más pendiente a presiones relativas medias. Ocurre para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos.

- Tipo F. Se caracteriza por la fuerte pendiente de las ramas de adsorción y desorción. Se presenta en el caso de capilares con una distribución muy heterogénea de tamaños y de distintas geometrías.
- Tipo G. Se caracteriza por no presentar histéresis.

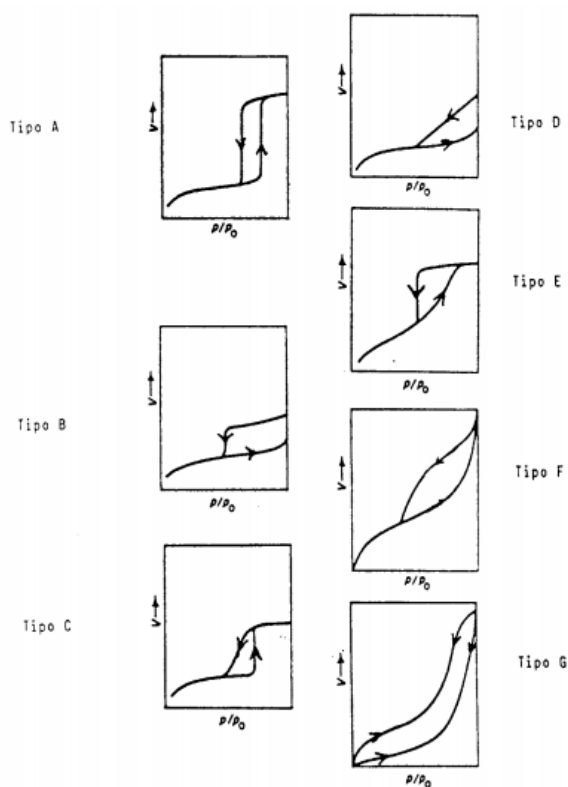


Figura 3.10. Tipos de ciclos de histéresis.

3.4.1.2 Determinación de la superficie específica mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

La ecuación BET representa una base en la interpretación de isothermas multicapas de adsorción y ha sido aplicada en adsorción de gases y vapores en superficies y sólidos porosos (Zug, 2002).

La adsorción de N_2 se basa en un proceso de adsorción física, seguido de una condensación capilar del nitrógeno por variación de la presión relativa del gas. Para poder aplicar la ecuación BET hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis: a) las moléculas

gaseosas se adsorben, físicamente, en un sólido en capas infinitas, b) no existe interacción entre cada capa de adsorción y c) la teoría de Langmuir se puede aplicar a cada capa.

La ecuación BET se muestra a continuación:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

donde V es el volumen de nitrógeno adsorbido, V_m (cm^3/g) es el volumen de la monocapa, p es la presión de trabajo, p_0 es la presión de saturación y c es una constante relacionada con la entalpia de adsorción (constante BET); se usa para determinar la superficie específica usando las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K (ya que cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos).

El software de análisis del equipo proporciona además otra información adicional, como por ejemplo el método t -plot, con el que se obtiene información sobre los cambios que sufre el tamaño de poro durante la activación (Lázaro y cols., 2007). La distribución del tamaño de poro puede ser determinada por medio del diferencial del volumen de poro, el cual se calcula derivando el volumen de poro acumulativo con respecto del diámetro de poro. El volumen de poro acumulativo se obtiene por el método de Barrett- Joyner-Halenda (BJH), considerando un intervalo de diámetros de 1,7 a 300 nm.

El equipo que se utilizó para la determinación de la superficie específica fue TriStar II 3000 V6.08A situado en el laboratorio del Edificio Torres Quevedo de la Universidad de Zaragoza.

3.4.2 *Análisis XRD*

Los análisis Difracción de Rayos X (XRD) dan información acerca de las propiedades texturales del material, proporcionando una noción acerca del grado de cristalinidad del material así como permitiendo detectar las posibles fases cristalinas del mismo si las hubiere. Esta técnica determina la cristalinidad de la muestra, detecta las fases cristalinas de, en este caso, los carbones activos. Los análisis están hechos con un difracciómetro de rayos X de la marca Rigaku modelo D/max 2500 provisto de un ánodo rotante situado en el laboratorio del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) en la universidad de Zaragoza. Se

empleó un ánodo de cobre, eligiendo como longitud de onda la correspondiente al cobre ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) por medio de un monocromador de grafito. Los datos se han recogido en el rango de 2θ de 5 a 90° con una velocidad de barrido de $0.03^\circ/\text{s}$.

3.4.3 *Análisis de poder calorífico*

El poder calorífico se determina mediante un Sistema calorimétrico C 2000 basic, ubicado en el laboratorio del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Los métodos calorimétricos consisten en quemar una cierta cantidad de combustible bajo una atmósfera de oxígeno y medir la cantidad de calor producida a través de la energía térmica ganada por un líquido conocido, agua. A partir de dicha medición es posible determinar el poder calorífico de un determinado material por unidad de masa de dicho material.

3.4.4 *Análisis elemental e inmediato*

Se efectuó un análisis elemental e inmediato de la lignina de partida en el Instituto de Carboquímica. El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C . Los diferentes productos de combustión, CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla (*Universidad de Alicante, 2011*). Por otro lado, el análisis inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. Para la realización de estos ensayos se utilizan estufas, tanto de ventilación forzada como de atmósfera inerte, para la humedad, y diferentes hornos de mufla para la determinación de la materia volátil y cenizas (*INCAR, 2011*).

3.5 Experimentos efectuados

A continuación se detallan los experimentos realizados en este proyecto. En la tabla 3.2 se listan los experimentos de pirólisis. Éstos se realizaron con el fin de obtener el *char* precursor para la posterior etapa de activación. Se efectuó la pirólisis de las muestras, como se ha comentado anteriormente, hasta las temperaturas finales de 500, 550 o 600 °C ya que en trabajos anteriores (Casado, 2009), las temperaturas típicas de pirólisis lenta necesarias para que el rendimiento sea mayor a sólido, además de obtenerse precursores adecuados para desarrollar la porosidad en la etapa posterior de activación. Se efectuaron varias réplicas a las distintas temperaturas estudiadas con objeto de disponer de suficiente *char* precursor para el posterior estudio de la etapa de activación.

Tabla 3.2. Experimentos de pirólisis.

Experimentos	T pirólisis (°C)
Pir_1	500
Pir_2	500
Pir_3	500
Pir_4	500
Pir_5	500
Pir_6	550
Pir_7	550
Pir_8	550
Pir_9	600
Pir_10	600
Pir_11	600
Pir_12	600

En la tabla 3.3 se detallan los experimentos de activación preliminares que se hicieron, donde el tiempo de retención o “Hold Time” (HT) es el intervalo de tiempo en el que las variables se mantienen constantes una vez alcanzada la temperatura adecuada. En la tabla 3.4 se pueden ver los experimentos planificados para el estudio del efecto de diferentes variables sobre la activación del material poroso generado a partir de la lignina.

Tabla 3.3. Experimentos de activación preliminares.

Experimento	T _{pirolisis} (°C)	T _{activación} (°C)	Q _{N2} (LN/min)	Q _{CO2} (LN/min)	HT (min)
Pre_1	500	850	0,267	0,033	0
Pre_2	500	850	0,089	0,011	0
Pre_3	500	850	0,089	0,011	0
Pre_4	500	850	0,089	0,011	47
Pre_5	500	850	0,089	0,011	0
Pre_6	600	700	0,089	0,011	0
Pre_7	600	700	0,089	0,011	0

La activación se realizó a varias temperaturas. Se observó mediante medidas de adsorción de N₂ efectuadas a los materiales obtenidos, que a 700 °C el *char* no llega a activarse, con lo cual esa temperatura se desechó. Se seleccionaron 850 y 900 °C debido a que a esas temperaturas se desprenden la mayor parte de los gases del sólido, según se comprueba en el Micro GC, y por lo tanto la superficie es susceptible de ser más porosa.

Tabla 3.4. Experimentos de activación.

Experimento	T _{pirolisis}	T _{activación} (°C)	Q _{N2} (Ln/min)	Q _{CO2} (LN/min)	HT (min)
Act_1	500	850	0,089	0,011	0
Act_2	500	850	0,089	0,011	0
Act_3	500	900	0,089	0,011	0
Act_4	500	900	0,089	0,011	0
Act_5	550	850	0,089	0,011	0
Act_6	550	850	0,089	0,011	0
Act_7	550	900	0,089	0,011	0
Act_8	550	900	0,089	0,011	0
Act_9	600	850	0,089	0,011	0
Act_10	600	850	0,089	0,011	0
Act_11	600	900	0,089	0,011	0
Act_12	600	900	0,089	0,011	0
Act_13	600	850	0,040	0,040	120

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

Por último en la tabla 3.5 se detallan los experimentos de desulfuración realizados con el carbón activo obtenido del experimento Act_13.

Tabla 3.5. Experimentos de desulfuración.

Experimento	T _{pirólisis} (°C)	T _{activación} (°C)	T _{adsorción}	Caudal (mlN/min)
Ads_1	600	850	900	50
Ads_2	600	850	900	50
Ads_3	600	850	900	50

4 RESULTADOS

A continuación se detallan los resultados de los experimentos realizados, todos ellos siguiendo los procedimientos ya detallados en el capítulo de Materiales y Métodos.

4.1 Caracterización de materias primas

4.1.1 *Análisis elemental*

Los resultados del análisis elemental realizado se presentan en la tabla 4.1. Como se ve, el mayor componente de la lignina es el carbono. Son destacables también los contenidos de nitrógeno y azufre, alrededor del 1% en ambos casos. No es deseable la existencia de estos dos últimos elementos, ya que si se da una combustión, reaccionarían con el O₂ dando lugar a gases ácidos como los NO_x y SO_x, y éstos tienen efectos nocivos sobre la salud y el medio ambiente.

Tabla 4.1. Resultados del análisis elemental.

	Estabilizada	Seca
Carbono	49,18	53,73
Hidrógeno*	5,35	4,81
Nitrógeno	1,08	1,18
Azufre	1,38	1,51

*El % de hidrógeno dado incluye el hidrógeno de la humedad.

El resto hasta completar el balance, alrededor de 43% incluiría el oxígeno, así como otros elementos inorgánicos no identificados en este análisis.

4.1.2 *Análisis inmediato*

En la tabla 4.2 se muestran los resultados del análisis inmediato realizado a la lignina de partida así como a la lignina sometida a secado. Los valores indicados en la tabla son los contenidos en humedad, cenizas y volátiles expresados como porcentaje en peso respecto de la masa de partida en cada caso.

Tabla 4.2. Resultados del análisis inmediato.

	Estabilizada	Seca
Humedad	8,47	0,00
Cenizas	10,67	11,66

El porcentaje de humedad es del 8,5% en la lignina de partida. Dicha humedad se liberará en el momento de la descomposición térmica correspondiente a la etapa de torrefacción.

Tiene un contenido en cenizas igualmente notable, un 10,67%, lo que quiere decir que ese porcentaje de lignina se encontrará presente en el *char* precursor en la etapa de pirólisis a temperatura media, si bien no estará constituido por material carbonoso. Las cenizas son indicativas de la presencia de metales y otras sustancias inorgánicas como, por ejemplo, sílice.

4.1.3 Poder calorífico

En la tabla 4.3 se observan los resultados del poder calorífico que presentan las materias primas. Como se ha comentado, en el análisis inmediato se obtiene que el 10,67% de la lignina de partida son cenizas. Así, 100 g de lignina contienen 10,67 g de cenizas. Éstas no son combustibles, por tanto en el análisis de poder calorífico efectuado ese 10,67 % (que introduciendo una muestra de lignina de 20 g para torrefacción, 2,13 g son cenizas) no reacciona y se obtiene un poder calorífico menor de lo que se obtendría si no contuviera cenizas. Igualmente con el torrefacto, contiene los 2,13 g de cenizas que contenía la lignina introducida, y si se obtienen 13,04 g de torrefacto (como es el caso de Pir_12) solo serían combustibles 10,91 g (13,04 g – 2,13 g). Por consiguiente, los 10,91 g combustibles del torrefacto son los que obtienen el poder calorífico que se anota en la tabla 4.3. Si fuera combustible la totalidad de la muestra los valores de poder calorífico serían 13629 J/g para el caso del torrefacto, y 15196 J/g para la lignina.

Tabla 4.3. Poder calorífico de materias primas

Muestra	Poder calorífico (J/g)
Torrefacción lignina	11403
Lignina	13578

La lignina tiene valores de poder calorífico típicamente comprendidos entre 20000 y 25000 J/g (*Raclavska y cols., 2011*). Los resultados obtenidos en este proyecto son bajos comparando con estas cifras. Que sean peores puede ser debido al contenido de cenizas y O en la lignina.

4.2 Experimentos de pirólisis

A continuación, en la tabla 4.4, se pueden ver los resultados obtenidos en la pirólisis de la lignina así como el rendimiento a sólido que se produce. Se han efectuado varias réplicas a cada una de las temperaturas, por lo que también se han determinado los intervalos de confianza al 95%.

El experimento Pir_12 se hizo con pirólisis en dos etapas, es decir, primero una torrefacción a 300°C y después una pirólisis hasta 600°C. Este experimento no se ha tenido en cuenta para calcular el rendimiento promedio para los experimentos de pirólisis a 600 °C, ni el intervalo de confianza al 95 % de los rendimientos a sólidos de los experimentos de pirólisis a 600 °C.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

Tabla 4.4. Resultados de los sólidos obtenidos en los experimentos de pirólisis

Experimentos	Temperatura final (°C)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento a sólidos (%)	Intervalo de confianza
Pir_1	500	20,0	9,6	48,2	[48,5, 53,4]
Pir_2	500	20,0	9,9	49,5	
Pir_3	500	20,0	10,7	53,5	
Pir_4	500	20,0	9,9	49,2	
Pir_5	500	20,1	10,9	54,4	
Pir_6	550	20,1	10,8	53,7	[48,7, 55,5]
Pir_7	550	20,1	9,8	48,7	
Pir_8	550	20,0	10,8	54,0	
Pir_9	600	20,0	10,0	50,0	[43,6, 53,3]
Pir_10	600	20,0	10,4	51,8	
Pir_11	600	20,0	8,7	43,6	
Pir_12	600	20,1	7,6	38,0	

Según los resultados de la tabla 4.4, se concluye que la lignina contiene volátiles, ya que de lo contrario el rendimiento sería 100 - % humedad y no es así.

Se pueden representar los rendimientos a sólidos para las tres temperaturas a partir de los valores promedio obtenidos y de los intervalos de confianza determinados. En la Figura 4.1 se muestra dicha representación.

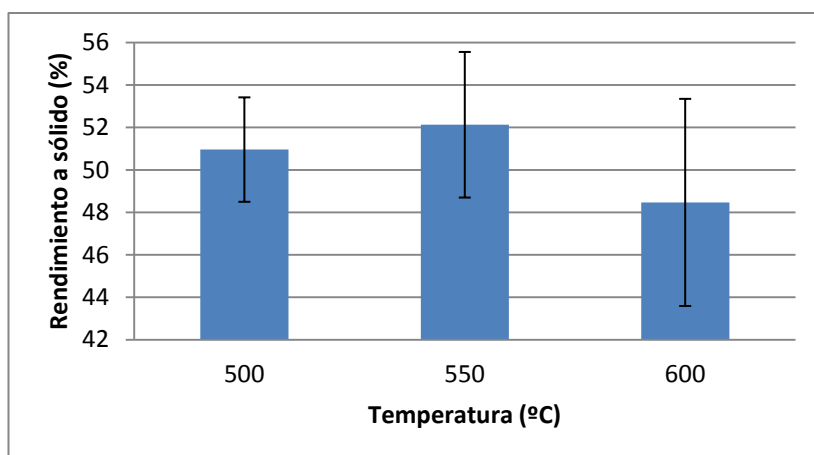


Figura 4.1. Rendimiento a sólidos para cada temperatura con el margen de error.

En la figura 4.1, atendiendo al valor promedio de los rendimientos a sólidos a las distintas temperaturas, podría concluirse erróneamente que el rendimiento pasa por un máximo a 550 °C para posteriormente disminuir con la temperatura. Esto no es posible, ya que para condiciones de pirólisis como las empleadas en el presente trabajo, al aumentar la temperatura habitualmente se incrementa el rendimiento a gases y disminuye el rendimiento a sólidos.

Si se tienen en cuenta las barras de error de los rendimientos a las tres temperaturas, puede observarse como la variabilidad en los datos de rendimiento a sólidos es notable en todos los casos, por lo que no puede concluirse que existan diferencias significativas en el rendimiento a sólidos con los resultados obtenidos. El hecho de que no existan diferencias significativas puede ser atribuido al error experimental, probablemente originado en su mayor parte por pérdidas de masa al retirar la cesta del reactor para proceder a su pesado.

Si se comparan los experimentos de pirólisis a 600 °C realizados en una sola etapa con el efectuado en dos etapas, experimento Pir_12, se puede ver que hay una diferencia entre los rendimientos a sólido comparando los dos procesos. El rendimiento a sólidos en dicho experimento es menor, lo que puede atribuirse a una mayor liberación de gases como consecuencia de un aumento de las reacciones de descomposición térmica del sólido. Así, la liberación de las sustancias más volátiles en la etapa de torrefacción facilitaría la eliminación de una mayor cantidad de sustancias volátiles en la segunda etapa de pirólisis, dando lugar a un rendimiento final a sólidos menor.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

Los sólidos obtenidos no presentan superficie porosa, en base a los resultados en las medidas de adsorción de N₂ efectuadas a los mismos. La determinación de la superficie específica de estos sólidos mediante el método BET resultó ser muy baja, inferior a 1 m²/g en todos los casos.

4.2.1 Poder calorífico de los chares

En la tabla 4.5 se observan los poderes caloríficos de las muestras de *char* obtenidos en la pirólisis de lignina.

En el proceso de pirólisis se detectó fundamentalmente CO en el análisis de gases efectuado con el Micro GC. Como se observa en la tabla 4.5, según aumenta la temperatura de pirólisis disminuye el poder calorífico debido a que se descompone más el material y pierde más CO. A su vez, al aumentar dicha temperatura, también aumenta el contenido de cenizas en los *char*es obtenidos y esto hace que el material cada vez tenga menos contenido en materia combustible y por tanto menos poder calorífico.

Tabla 4.5. Poder calorífico de los *char*es obtenidos.

Muestra	Poder calorífico (J/g)
<i>Char</i> de pirólisis a 500°C	9639
<i>Char</i> de pirólisis a 550°C	8601
<i>Char</i> de pirólisis a 600°C	4911

Se han encontrado, para *char*es de pirólisis de lignina, pirolizada a menos de 500 °C, valores de poder calorífico en torno a 17000 J/g (*Das y cols., 2011*), disminuyendo también para los *char*es de pirólisis a mayor temperatura. Teniendo en cuenta esto, los valores obtenidos en la tabla 4.5 son bajos.

4.3 Experimentos de activación

En la tabla 4.6 se observan los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos de activación realizados con CO₂ puro. Como puede comprobarse, la masa del sólido obtenido tras la activación es similar en todos los casos, en torno a 2 g.

En la tabla 4.6 se comprueba que el mayor rendimiento obtenido pertenece al experimento Act_12, mientras que el menor lo da el experimento Act_4 (ya que Act_13 se realizó con un tiempo de retención (“hold time”, HT) de 120 min). El experimento Act_13 presenta una gran diferencia con respecto a Act_9 y Act_10, que tienen las mismas temperaturas de pirólisis y activación. Esto se debe a que, como ya se comentó en el capítulo de Materiales y métodos de este proyecto, este experimento se realizó con pirólisis en dos etapas.

Dentro de las mismas características, temperatura de pirólisis y activación, los experimentos no varían mucho con respecto a los resultados de rendimiento a carbón activo, por ejemplo los experimentos Act_1 y Act_2 presentan un rendimiento similar. En cambio, los experimentos Act_3 y Act_4, y Act_11 y Act_12 presentan variaciones en el rendimiento, que pueden ser debidas al error experimental.

Tabla 4.6. Resultados de los experimentos de activación.

Experimentos	T _{pirólisis} (°C)	T _{activación} (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Rendimiento a carbón activo (%)
Act_1	500	850	3,1	2,2	70,2
Act_2	500	850	3,1	2,2	71,1
Act_3	500	900	3,0	2,1	70,8
Act_4	500	900	3,0	1,8	60,3
Act_5	550	850	3,0	1,9	62,2
Act_6	550	850	3,0	1,9	63,4
Act_7	550	900	3,0	1,9	64,6
Act_8	550	900	3,0	2,0	67,6
Act_9	600	850	3,0	2,1	69,9
Act_10	600	850	3,0	2,1	69,1
Act_11	600	900	3,0	2,1	68,6
Act_12	600	900	3,0	2,4	79,8
Act_13	600	850	3,1	1,7	53,5

En la figura 4.2 se representan los rendimientos a carbón activo para las tres temperaturas de pirólisis y las dos de activación a partir de los valores promedio obtenidos.

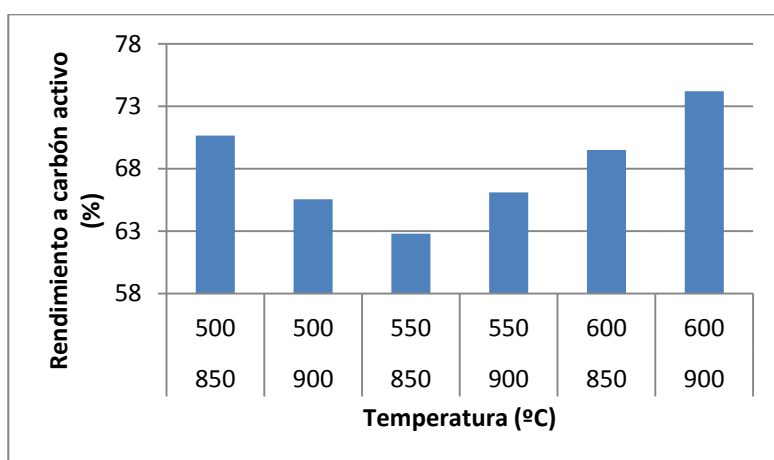


Figura 4.2. Rendimiento a carbón activo para cada temperatura de pirólisis y de activación.

En la figura 4.2 se observa que para el *char* obtenido a una temperatura de pirólisis de 500 °C si se aumenta la temperatura de activación disminuye el rendimiento a carbón activo. Se da el caso contrario con los *chares* obtenidos a 550 y 600 °C, que aumentando la temperatura de activación se aumenta el rendimiento a carbón activo. Estas tendencias no son coherentes con lo esperado, ya que debería disminuir el rendimiento a sólido al aumentar la temperatura de pirólisis e igualmente, para una temperatura de pirólisis dada, debería disminuir al aumentar la temperatura de activación. La variabilidad existente en los datos observados es nuevamente atribuible al error experimental.

En la tabla 4.7, se detallan las composiciones medias de los principales gases obtenidos en la activación. Se observa que en los experimentos Act_2 y Act_13, la composición promedio del gas producto presenta un mayor contenido de CO, mientras que para Act_7 y Act_12 el contenido de CO producido es menor. Por el contrario, Act_12 junto con Act_5 son los que mayor porcentaje de CO₂ presentan.

Tabla 4.7. Composición media de los gases en la etapa de activación.

Experimentos	T _{pirólisis} (°C)	T _{activación} (°C)	Composición del gas (% libre de N ₂ y H ₂ O)			
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
Act_1	500	850	25,30	54,29	19,33	1,04
Act_2	500	850	17,42	64,45	17,26	0,86
Act_3	500	900	20,21	55,51	21,78	2,44
Act_4	500	900	25,30	54,29	19,33	1,04
Act_5	550	850	33,25	55,86	10,53	0,36
Act_6	550	850	28,44	58,46	12,89	0,22
Act_7	550	900	28,13	52,16	18,33	1,38
Act_8	550	900	24,49	56,95	17,04	1,29
Act_9	600	850	29,02	57,71	13,02	0,25
Act_10	600	850	26,07	59,47	14,11	0,35
Act_11	600	900	26,78	57,46	15,22	0,51
Act_12	600	900	31,95	53,94	13,68	0,37
Act_13	600	900	25,05	63,27	11,65	0,03

En la figura 4.3 se representan las composiciones promedio para cada gas a las distintas temperaturas de pirólisis y activación.

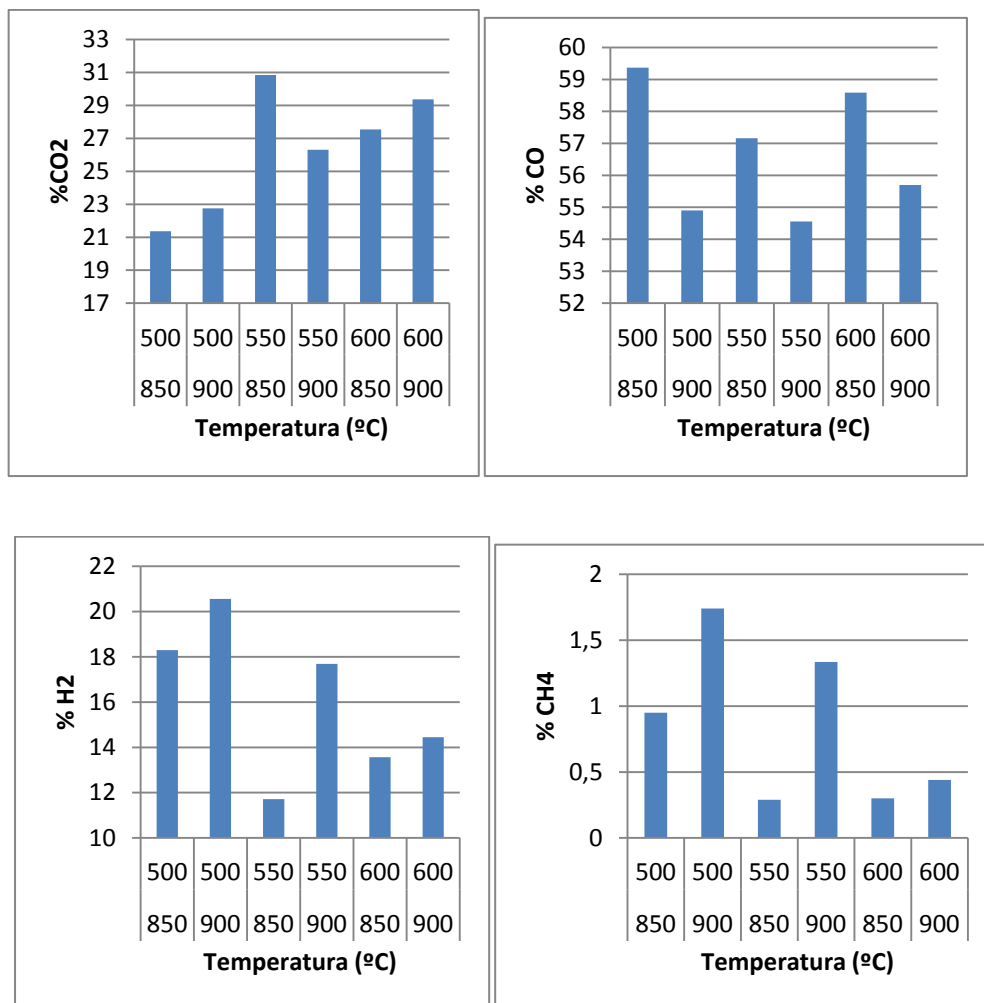


Figura 4.3. Composición de cada gas respecto de las temperaturas de pirólisis y activación.

Como se observa en la figura 4.3, el contenido de CO₂ aumenta, para la misma temperatura de pirólisis, según aumenta la temperatura de activación, excepto para la temperatura de 550 °C que se da al contrario. Lo esperado sería que, según aumenta la temperatura de activación, se aprecie un contenido mayor de CO₂ en el gas, por lo que podría haber un error en el valor promedio determinado para la activación a 850 °C de chares obtenidos a la temperatura de pirólisis de 550 °C. Para el caso del CO, para una temperatura de pirólisis dada, el contenido de CO en el gas es menor a mayor temperatura de activación.

Pasa lo contrario con el H_2 y el CH_4 , que dada una temperatura de pirólisis, al aumentar la temperatura de activación aumenta el porcentaje de H_2 (y CH_4) en el gas producto.

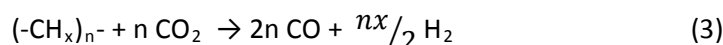
Las distintas composiciones de gases obtenidas pueden explicarse teniendo en cuenta la naturaleza del material carbonoso que está reaccionando con el CO_2 .

Existen dos tipos de carbono fundamentalmente, el de tipo grafitico (C) y el de tipo polimérico $(-CH_x)_n$, que dan lugar a las reacciones (2) y (3):

- Equilibrio de Boudouard



- Reformado seco



Además de estas dos reacciones también se da la reacción de intercambio (4), o de Water Gas Shift (WGS):



En las siguientes gráficas se puede ver la evolución de los gases frente al tiempo para un experimento típico de activación. A modo de ejemplo solamente se ha mostrado el correspondiente al experimento Act_11, si bien todos los experimentos muestran curvas similares. La activación se iniciaba típicamente en torno a los 4800-5200 s de haberse iniciado el experimento, dadas las condiciones de temperatura inicial (25 °C aprox.) y de la rampa de calentamiento, fijada en 10 °C/min en todos los experimentos.

En las figuras 4.4 y 4.5 se observa que la activación tiene lugar desde que aumenta repentinamente el caudal de CO, que podría explicarse a partir de las reacciones mencionadas anteriormente, donde se ve que al reaccionar el C con el gas activante (CO_2) se obtiene CO atendiendo a las reacciones (2) y (3). Como las reacciones (2) y (4) son equilibrios, cuando se obtiene mucho CO dichas reacciones se desplazarán, de acuerdo al principio de Le Chatelier, hasta lograr alcanzar los nuevos equilibrios correspondientes. En las figuras 4.4 y 4.5 se puede comprobar cómo se forma H_2 cuya generación puede explicarse debido a las reacciones (3) y

(4). Esta última reacción puede explicar la causa de que no se haya obtenido una cantidad apreciable de agua en el sistema de condensación, ya que al aumentar mucho la cantidad de CO producido el equilibrio verá favorecido su desplazamiento hacia la formación de CO₂ y H₂, si bien hay que tener en cuenta que parte del CO₂ detectado puede ser CO₂ introducido al reactor y que no haya reaccionado. El CH₄ apenas se forma y su presencia en la corriente gaseosa podría explicarse como resultado de la descomposición térmica de algunas unidades monoméricas del carbón de tipo polimérico, y los demás gases, C₂H₆, C₂H₄ y C₂H₂, no son relevantes.

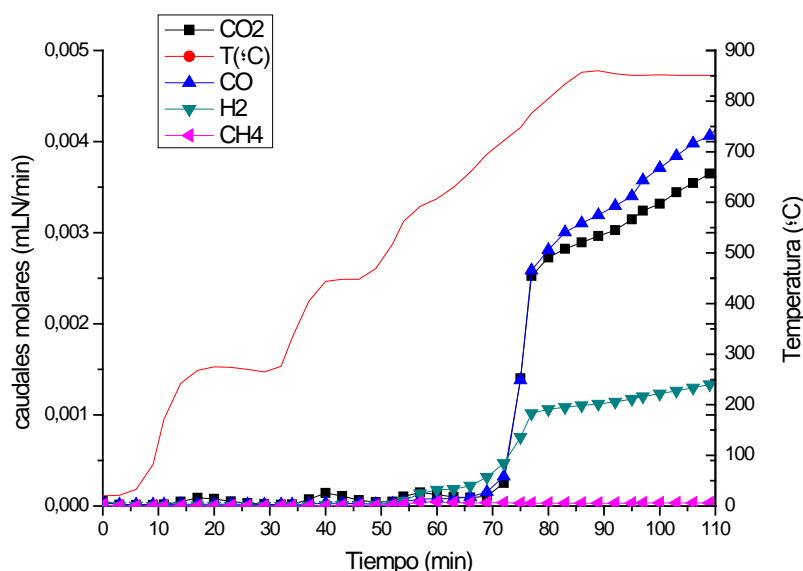


Figura 4.4. Variación del caudal molar de los gases con la temperatura en el experimento Pre_5 (obtenido a una temperatura de pirólisis de 500 °C y activado a 850°C).

Se observa en la figura 4.4 que a, aproximadamente, 700 °C se empiezan a desprender gases y que a 850 °C, en cuyo momento comienza la activación, se desprende mayor caudal de gases.

En la figura 4.5, se observan los caudales molares durante el experimento de activación. Se observa que al inicio de la activación, los caudales molares de CO, H₂ y CO₂, aumentan notablemente.

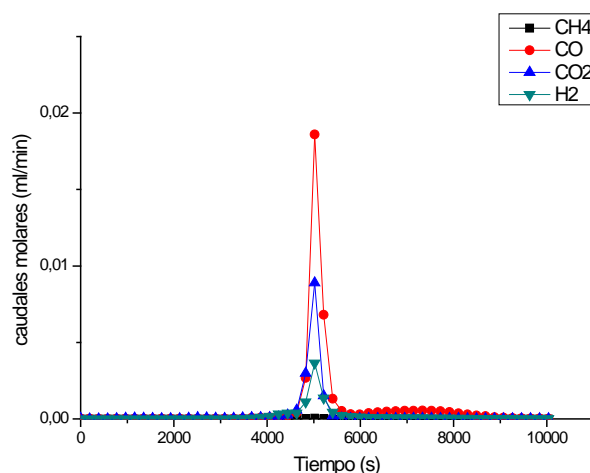


Figura 4.5. Gráfica de la evolución de los gases con el tiempo en el experimento Act_11.

4.4 Caracterización de los carbones activos obtenidos

4.4.1 Caracterización de carbones activos mediante adsorción de N₂

En la figura 4.6 se pueden ver a modo de ejemplo, las isothermas de adsorción y desorción de N₂ obtenidas a 77 K para el experimento Act_12, correspondiente a una temperatura de pirólisis de 600 °C y una temperatura de activación de 900 °C. La mayor parte de los carbones activos obtenidos presentan unas isothermas de esta forma, excepto el experimento Act_4 (realizado a una temperatura de pirólisis de 500 °C y temperatura de activación a 900 °C) que prácticamente no mostró adsorción apreciable de N₂.

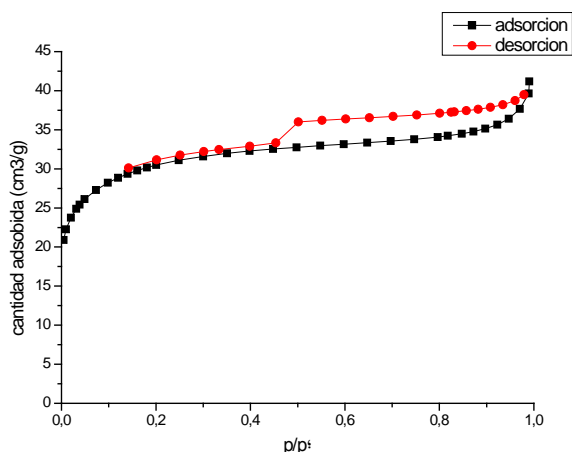


Figura 4.6. Isothermas de adsorción y desorción del experimento Act_12.

Las isothermas de adsorción son de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, ya que presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas, características de sólidos mesoporosos.

En la tabla 4.7 se representan los valores de superficies específicas determinadas para algunos de los carbones activos que se han obtenido en los experimentos de activación. Dichos valores han sido calculados a partir de los datos de las isothermas de adsorción, siguiendo la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (método BET).

Tabla 4.7. Superficie específica de los carbones activados.

Experimentos	T _{pirólisis} (°C)	T _{activación} (°C)	Superficie específica (m ² /g)
Act_1	500	850	39,1
Act_3	500	900	47,6
Act_4	500	900	5,9
Act_5	550	850	40,8
Act_8	550	900	9,8
Act_11	600	900	18,4
Act_12	600	900	102,1
Pre_6	600	700	11,7

En la tabla 4.7 no se observa una tendencia clara de los resultados de superficie específica para las distintas temperaturas de pirólisis y de activación estudiadas. El mejor resultado son $102 \text{ m}^2/\text{g}$, resultado obtenido para la temperatura de activación más alta estudiada, $900 \text{ }^\circ\text{C}$, y con el char precursor obtenido a la temperatura de pirólisis más alta del presente trabajo, $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos valores de superficie específica son bajos comparando con los resultados que han obtenido otros autores (*Suhas y cols. 2007*).

Por otra parte, se ha efectuado un análisis de la distribución de tamaños de poro para el material que dio lugar al mayor valor de superficie específica, el correspondiente al experimento Act_12. Para determinar el tamaño de los poros se utiliza el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) descrito en el capítulo de Materiales y métodos.

La distribución del tamaño de poros del carbón activo del experimento Act_12 se muestra, a modo de ejemplo, en la figura 4.8. La curva revela la naturaleza mesoporosa del carbón activo, con unos diámetros de poro comprendidos entre 2 y 14 nm. También hay una proporción significativa de poros de alrededor de 2 nm, los cuales podrían indicar un cierto grado de desarrollo de microporosidad en el carbón activo. Se encuentra un pico alrededor de 4 nm. Sin embargo, algunos autores han demostrado que este pico en realidad es un artefacto matemático consecuencia del modo en que se efectúa la determinación de la distribución de tamaños de poro a partir del método BJH. Según *Janssen y cols., (2002)*, esto es una consecuencia de los cálculos del diferencial del volumen de poros por medio del método BJH a partir de los datos de la isoterma de desorción, que muestra la desorción repentina del N_2 a presiones relativas entre 0,45 y 0,50, y no puede ser exclusivamente atribuida a la existencia de un gran número de poros con un diámetro de 4 nm. Esto se atribuye por *Janssen y cols. (2002)* a la existencia de poros en forma de bote de tinta (“ink-bottle”) con formas como las que se muestran en la figura 4.7.

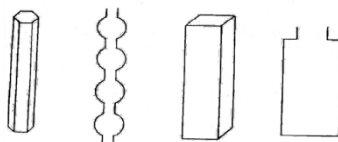


Figura 4.7. Posibles estructuras del poro del carbón activo obtenido.

Además la histéresis que presentan los carbones activos obtenidos es de tipo A y, confirmando lo anterior, es característica de materiales con poros capilares con forma de bote de tinta.

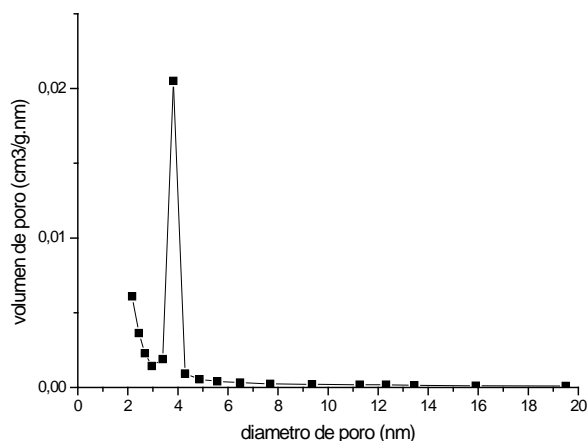


Figura 4.8. Diferencial del volumen de poro frente al diámetro de poro, en la isoterma de desorción, para el experimento Act_12.

4.4.2 Caracterización de carbones activos mediante el análisis de difracción de rayos X (XRD)

Se caracterizó uno de los carbones activos, concretamente el que se obtuvo en el experimento Act_12, y uno de los *chares* precursores, el obtenido en el experimento Pir_9, mediante difracción de rayos X (XRD).

En la muestra de carbón activo se detectan diversas fases cristalinas, como se puede ver en la figura 4.9, si bien el notable ruido de fondo de la señal que se puede apreciar en aquellas regiones del difractograma que no presentan picos permite concluir que parte del material también posee naturaleza amorfa. Las fases cristalinas que se han detectado son: la fase halita (NaCl), silvita (KCl), silicato de sodio (Na_2SiO_3), clorocalcita (KCaCl_3), termonitrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aluminato de tricalcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), hanksita ($\text{KNa}_{22}(\text{Cl}(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_9)$), aftitalita ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$) y enstatita ($\text{Fe}_{155}\text{Mg}_{845}\text{SiO}_3$). Que haya estos compuestos en la muestra puede atribuirse al hecho de que la lignina haya sido extraída de los licores agotados de cocción procedentes del pasteado semiquímico, y dicha cocción se realiza con agua de pozo. Si dicha agua presentara iones cloruro (Cl^-), iones potasio (K^+), sodio (Na^+), carbonatos (CO_3^{2-}) y calcio

(Ca^{2+}), dichos iones podrían quedar incorporados en alguna medida en la lignina. Al efectuar la pirólisis, su presencia podría dar lugar a una serie de reacciones que podrían originar las fases cristalinas detectadas en el análisis. También se han detectado fases cristalinas que contienen sílice. Esto puede deberse a que la lignina presente en las lejías negras obtenidas a partir de materias primas de origen no maderero, como es el *Miscanthus giganteus*, tienen un alto contenido en sílice. Es factible pensar que en el proceso de separación de la lignina mediante filtrado del licor negro, parte de la sílice pueda quedar incorporada al sólido que se somete posteriormente a pirólisis. Dicha sílice puede estar presente en el licor en forma coloidal, como SiO_2 , o bien disuelta en forma de silicatos, lo que podría explicar la detección de fases cristalinas correspondientes a silicatos en el análisis de XRD.

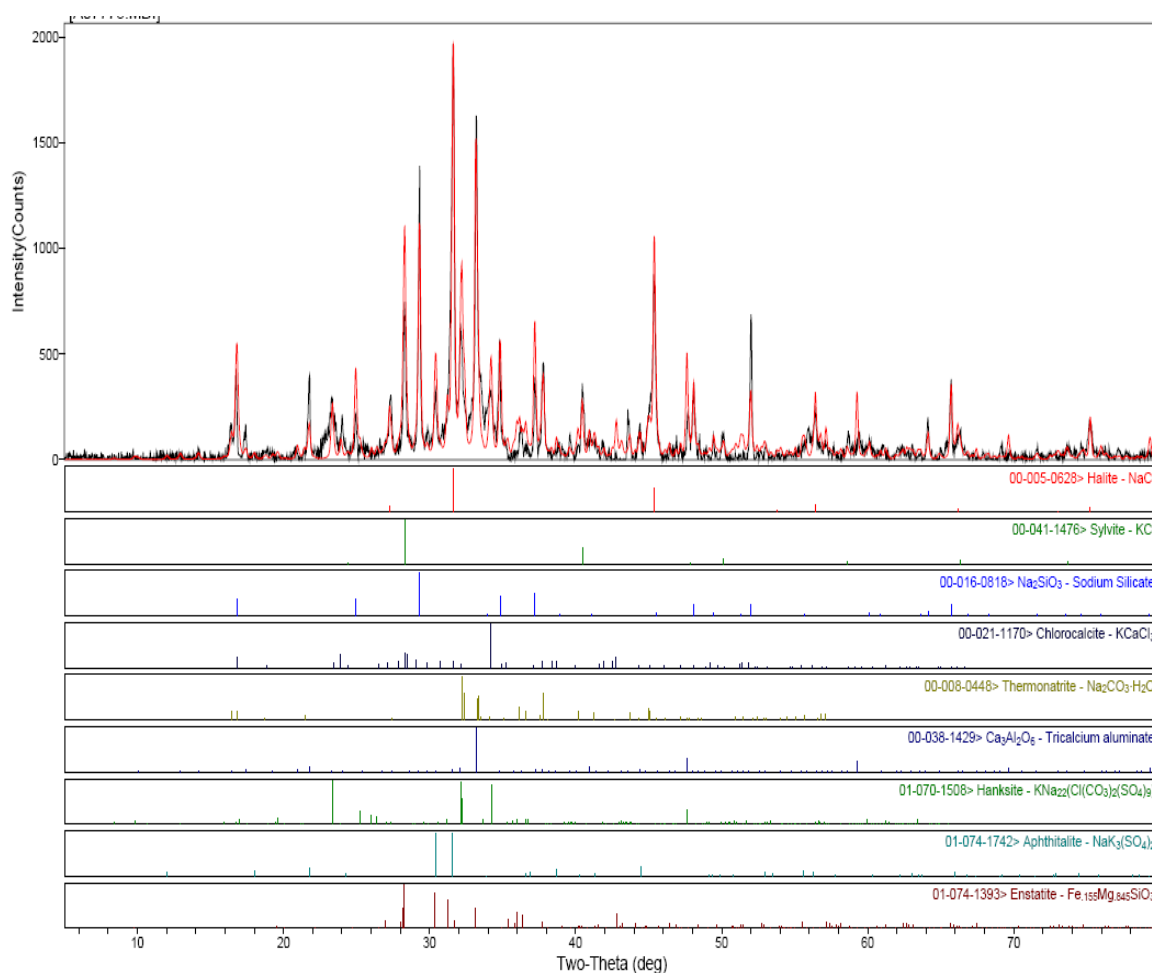


Figura 4.9. Fases de la muestra de carbón activo.

En la figura 4.10 se comparan los resultados del análisis XRD realizado al carbón activo obtenido en el experimento Act_12 (en negro) y al *char* obtenido tras la pirólisis en el experimento Pir_9 (en verde). Se puede comprobar como el *char* presenta un menor grado de cristalinidad que el carbón activo, atendiendo a la menor nitidez de la señal de la intensidad del difractograma correspondiente al *char* en comparación con aquella del carbón activo. La señal del carbón activo contiene un mayor número de picos, que son las fases cristalinas citadas anteriormente. Además, algunos de los picos no coinciden, existiendo además un menor número de picos en el difractograma correspondiente al *char*. Esto permite concluir que durante el proceso de activación, el material sufre transformaciones que parecen dar lugar a la formación de ciertas fases cristalinas. La presencia de ciertas fases cristalinas podría tener un efecto negativo en el desarrollo de la porosidad, lo que podría explicar los bajos valores de superficie específica obtenidos en este trabajo para la activación física con CO₂ de los chares de lignina.

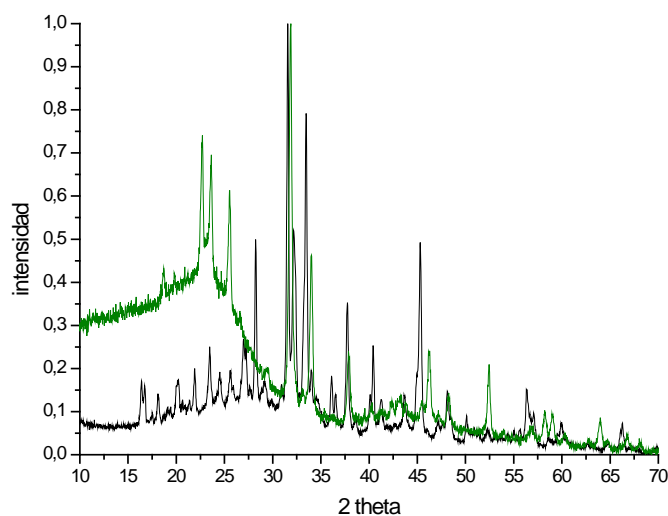


Figura 4.10. Difractograma del *char* y carbón activo.

4.5 Estudio de la aplicación de un carbón activo como adsorbente de H_2S

El material obtenido del experimento Act_13 se utilizó para una prueba como adsorbente en un gas patrón que contenía un 0,5% de H_2S . En el experimento con carbón activo se realizó a 900 °C, con una duración de dos horas, pasando un caudal de gas de 50 mL N/min. En la figura 4.11 se representa el % de emisiones de H_2S , donde el experimento en blanco esta realizado en las mismas condiciones experimentales que el experimento de desorción pero sin el carbón activo, es decir, sin el material del cual se quiere medir su capacidad de adsorción.

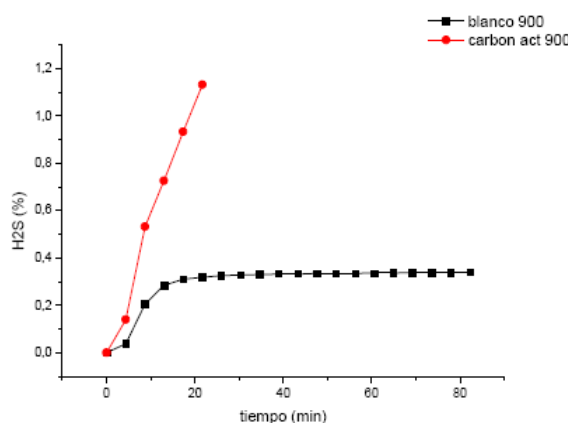


Figura 4.11. % de emisiones de H_2S .

En la figura 4.11 se observa que en el experimento en blanco, la lana de cuarzo parece retener un poco de H_2S antes de saturarse, aunque dicha cantidad es mínima, ya que se alcanza una concentración de H_2S igual a la del gas alimentado prácticamente a los 15 min de haberse iniciado el experimento. Después, se ve como los valores de concentración de H_2S a la salida son prácticamente constantes, en torno a 0,4 %. La diferencia entre los valores obtenidos en el análisis de gases a la salida y el contenido de H_2S en la corriente de entrada (0,5 %) puede atribuirse al error experimental en el análisis efectuado con el cromatógrafo.

Por lo que respecta al experimento de desulfuración efectuado con el carbón activo, se ve que el carbón activo también comienza a retener el gas al comienzo del experimento (aunque mucho menos que la lana de cuarzo), pero después aumenta rápidamente el contenido de H_2S en el gas de salida, incluso por encima del valor de concentración de H_2S en la corriente de entrada. Esto podría deberse a que, con el aumento de temperatura, los sulfatos presentes en

el carbón activo (detectados mediante el análisis XRD previamente mostrado) podrían estar siendo sometidos a reducción en presencia de gases como CO y H₂, que también se hallan presentes en el gas patrón utilizado, formándose así más H₂S del introducido. Por tanto, estos materiales no se puede considerar buenos adsorbentes en un proceso de desulfuración.

4.6 Cálculos de diseño de una planta industrial de producción de carbones activos mediante un proceso en tres etapas.

Simulando un proceso de obtención de carbón activo en tres etapas, se efectúan los cálculos oportunos para determinar la cantidad de lignina introducida al proceso, así como los caudales de CO₂ y H₂O que se recuperan del torrefacto para introducirlos en la etapa de activación. Además, para poder llevar a cabo todo esto, se ha calculado la composición del gas producto obtenido en la etapa de torrefacción, los caudales de dichos gases y la lignina que se introduce al proceso en este proyecto. Todo ello se detalla en los anexos I y II.

5 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1 Conclusiones

El presente proyecto tenía como principal objetivo el estudio de la obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*. Las principales conclusiones a partir de los resultados obtenidos en el estudio realizado son las siguientes:

- El poder calorífico de las materias primas es de 13578-11403 J/g, mientras que el de los *charres* precursores esta en un intervalo de 10000 a 5000 J/g. Dichos valores son bajos en comparación con los valores encontrados en bibliografía.
- El rendimiento a sólidos en un experimento de pirólisis realizado en dos etapas es menor que si se hubiera realizado en una, por lo que no puede concluirse que existan diferencias significativas en el rendimiento a sólidos al variar la temperatura de pirólisis con los resultados obtenidos. Esto puede atribuirse a una mayor liberación de gases como consecuencia de un aumento de las reacciones de descomposición térmica del sólido.
- En la etapa de pirólisis, al aumentar la temperatura, la variabilidad en los datos de rendimiento a sólidos es notable en todos los casos, por lo que no puede concluirse que existan diferencias significativas en el rendimiento a sólidos con los resultados obtenidos. Esto puede atribuirse a un error experimental.
- Los sólidos obtenidos tras la etapa de pirólisis previa a la etapa de activación física ("*charres precursores*") no presentan superficie porosa.
- Antes de la activación comienzan a desprenderse mayor cantidad de gases (CO, CO₂, H₂) a, aproximadamente, 700 °C por continuar la descomposición térmica del material.
- Respecto al rendimiento a sólidos, la variedad existente en los datos observados se puede atribuir de nuevo al error experimental.

- El carbón activo que ha desarrollado mayor porosidad es el obtenido en una etapa de pirólisis a 600 °C, para una activación física con CO₂ puro a una temperatura de 900 °C, obteniéndose una superficie específica de 102,1 m²/g. Los valores de superficie específica obtenidos en el presente trabajo son bajos comparados con los de otros carbones activados obtenidos a partir de ligninas mediante activación física encontrados en bibliografía.
- Los carbones activos obtenidos son mesoporosos, con tamaños de poro comprendidos principalmente entre 2 y 14 nm, y con poros en forma de bote de tinta.
- Los carbones activos y los *chares* precursores presentan fases cristalinas. Los *chares* presentan un menor grado de cristalinidad que los carbones activos.
- Finalmente en el experimento de desulfuración, se ha comprobado que los carbones activos obtenidos no se pueden considerar buenos adsorbentes en un proceso de desulfuración, debido a la existencia de sulfatos en el carbón activo, que al reducirse forman más H₂S del introducido.

5.2 Trabajos futuros

Una vez finalizado el presente proyecto se plantean nuevas vías para continuar la investigación iniciada con éste, siguiendo en la línea de la obtención de carbones activos a partir de la lignina procedente del pasteado semiquímico del *Miscanthus giganteus*.

Una de estas propuestas consiste en la mejora de la etapa de activación, realizando activación química en lugar de una activación física. Se ha visto en bibliografía que algunos autores (*Gonzalez-Serrano y cols., 2004*) han realizado una activación química con H₃PO₄, y los carbones obtenidos han resultado tener mayor superficie específica (1000 – 1500 m²/g) incluso a temperaturas de activación más bajas (alrededor de 500 °C) que las utilizadas en este proyecto.

Otra de las propuestas es una activación física con mayor caudal de CO₂ y mayor tiempo de residencia, ya que con el caudal utilizado en este proyecto y en 20 minutos que dura la

activación, no se llega a activar correctamente. Aunque tiene un inconveniente, y es que ya no seguiría el objetivo de aprovechar los gases desprendidos en la primera etapa de pirólisis a baja temperatura.

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de
Miscanthus giganteus

6 **BIBLIOGRAFÍA**

6.1 Referencias bibliográficas

- **Ábrego, J.**, *Características y aplicación del sólido obtenido mediante pirólisis de fangos de EDAR*, Tesis doctoral, **2010**.
- **Ads, E.N.; Nada, A.M.A. ; El-Masry, A.M.**, *Use and evaluation of lignin as ion exchangers*, Journal of the Korean Chemical Society, 55, 86-91, **2011**.
- **Biermann, Christopher J.**, *Handbook of pulping and papermaking*, 2º Edición, **2010**.
- **Bridgwater, Anthony V.**, *Biomass fast pyrolysis*, **2004**.
- **Carrott, P.J.M.; Suhas ; Ribeiro Carrott , M.M.L.; Guerrero , C.I.; Delgado L.A.**, *Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in CO₂ or steam of kraft and hydrolytic lignins*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 82, 264–271, **2008**.
- **Casado, B.**, *Pirólisis por etapas en lecho fijo de fango de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales*, Proyecto Fin de Carrera, **2009**.
- **Das, K.C., Singh, K., Bibens, B., Hilten, R., Baker, S.A., Greene, W.D., Peterson, J.D.**, *Pyrolysis characteristics of forest residues obtained from different harvesting methods*, Applied Engineering in Agriculture 27, 107-113, **2011**.
- **Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W.**, *Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell*. Bioresour. Technol. 93, 63–69, **2004**.
- **Del Prado, M.**, *Biorrefinerías. Situación Actual y Perspectivas de Futuro*. GENOMA ESPAÑA/CIEMAT, **2009**.
- **Gergova, K., Petrov, N., Eser, S.**, *Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural byproducts by steam pyrolysis*. Carbon 32, 693–702, **1994**.

- **González, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Sabio, E., Chaco'n, M.,** *Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study.* J. Anal. Appl. Pyrolysis 67, 165–190, **2003.**
- **Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L., Rodríguez, J.J.,** *Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors.* Water Res. 38, 3043-3050, **2004.**
- **Jagtoyen, M., Derbyshire, F.,** *Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation.* Carbon 36, 1085–1097, **1998.**
- **Janssen, A. H., Koster, A. J., De Jong, K. P.** *On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis.* Journal Physical Chemistry, 106, 11905-11909, **2002.**
- **Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Sekaran, G.,** *Effect of two-stage process on the preparation and characterisation of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation.* Ind. Eng. Chem. Res. 43, 1832–1838, **2004.**
- **Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B., Capart, R.,** *Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan.* Powder Technol. 157, 48–56, **2005.**
- **Lázaro, M.J.; Gálvez, M.E.; Artal, S.; Palacios, J.M.; Moliner R.,** *Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports,* J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78, 301–315, **2007.**
- **Marín, F.; Sánchez, J.L.; Arauzo, J.; Fuertes, R.; Gonzalo, A.,** *Semichemical pulping of *Miscanthus Giganteus*,* Bioresource Technology, 100, 3933-3940, **2009.**
- **Miguez, F.E., Villamil, M.B., Long, S.P., Bollero, G.A.,** *Meta-analysis of the effects of management factors on *Miscanthus × giganteus* growth and biomass production,* Agricultural and Forest Meteorology, 148, 8-9, **2008.**
- **Nitz, H.; Semke, H.; Mülhaupt, R.; Abächerli, A.,** *Lignin - Tailor-made: Use as non-toxic biostabiliser,* Kunststoffe Plast Europe, 91, 40-42, **2001.**

- **Orfao, J.J.M., Antunes, F.J.A., Figueiredo, J.L.,** *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model.* Fuel 78, 349–358, **1999.**
- **Pérez, N.; Suárez, R.; Delgado, L.,** *Obtención y Evaluación de Ligninas Procedentes de Licores Negros Nacionales como Adsorbentes* , Seventh LACCEI Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology “Energy and Technology for the Americas: Education, Innovation, Technology and Practice”, **2009.**
- **Prokhorova, A.F., Shapovalova, E.N., Popov, D.S., Shpigun, O.A.,** *Use of lignins as components of background electrolyte in capillary electrophoresis,* Journal of Analytical Chemistry, 66, 5, **2011.**
- **Raclavska, H., Juchelkova, D., Roubicek, V., Matysek, D.,** *Energy utilisation of biowaste - Sunflower-seed hulls for co-firing with coal,* Fuel Processing Technology 92, 13-20, **2011.**
- **Reed, A.R., Williams, P.T.,** *Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis.* Int. J. Energy Res. 28, 131–145, **2004.**
- **Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G., Hajaligol, M.R.,** *Characterisation of chars from pyrolysis of lignin.* Fuel 83, 1469–1482, **2004.**
- **Suhas; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L.,** *Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review,* Bioresource Technology, 98, 2301–2312, **2007.**
- **Sukhbaatar, B.; Steele, P.H.; Kim, M.G.,** *Use of lignin separated from bio-oil in oriented strand board binder phenol-formaldehyde resins,* BioResources, 4, 789-804, **2009.**
- **Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbo, E.,** *Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature.* Biomass Bioenergy 23, 357–366, **2002.**
- **Zug, J.P.,** *Isotermas de sorción de tres etapas y modelos de sorción restringida.* **2002.**

6.2 Páginas web

- **Asociación Nacional de Papel y Cartón (ASPAPEL):** <www.aspapel.es> [Consulta: 8 de junio de 2011].
- **BiodiSol:** <www.biodisol.com> [Consulta: 30 de junio de 2011].
- **European Environment Agency (EEA):** <www.eea.europa.eu/es> [Consulta: 15 de junio de 2011].
- **Institut scientifique de recherche agronomique (INRA):**
<www.international.inra.fr/es> [Consulta: 27 de junio de 2011].
- **Instituto Nacional del Carbón (INCAR):**
<http://www.incar.csic.es/ser01_1.php?PHPSESSID=b48782d1c1cfecf111c52a4a8d6c4ac> [Consulta: 14 de octubre de 2011].
- **Universidad de Alicante:**
<http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/analisis_elemental.html> [Consulta: 14 de octubre de 2011].

José Miguel Martín Martínez. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*.
<<http://publicaciones.ua.es/filespubli/pdf/LD8486809339151772.pdf>> [Consulta: 26 de octubre de 2011].

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Universidad
Zaragoza

ANEXOS

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del
pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente,

Grupo de Procesos Termoquímicos

GPT
Thermo-Chemical
Processes Group



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

ANEXO I. Cálculo de los caudales de CO₂ y H₂O en el proceso de activación.

Cálculo del caudal de CO₂ desprendido en la etapa de torrefacción.

El caudal de CO₂ se calcula partiendo de los experimentos de *Casado (2009)*, trabajo donde se estudió la etapa de torrefacción. En concreto se han considerado las siguientes condiciones experimentales: Temperatura 300°C, velocidad de calentamiento de 10 °C/min y HT 0 minutos. En dicho experimento se analizaron los gases producto durante todo el tiempo de análisis y se obtuvo cada 3 minutos una composición de dichos gases. Como el caudal de N₂ de entrada es el mismo que el de salida, se puede aplicar una regla de tres: si, por ejemplo, en la composición del gas en un momento determinado el N₂ es el 80%, ese porcentaje son los ml/min de N₂ que entra, por tanto el porcentaje de CO₂ son x. Despejando x, se obtiene el caudal de CO₂ a tiempo t₁ y así sucesivamente. El caudal es función del tiempo, por tanto la masa es la integral de esa función. Al integrar el caudal se obtiene la masa de CO₂. Así se calculan los gramos globales de CO₂ desprendidos a lo largo de todo el experimento: 0,212 g. Sin embargo, a la hora de determinar el caudal promedio de gas liberado se ha optado por considerar un tiempo de 20 minutos como se explica en el capítulo de materiales y métodos de este proyecto. Así, el caudal molar promedio de CO₂ desprendido en la etapa de torrefacción puede calcularse a partir de la ecuación (5):

$$Q_{CO_2} = \frac{0,212 \text{ g } CO_2}{20 \text{ min}} = \frac{0,0106 \text{ g } CO_2}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} = 2,41 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol } CO_2}{\text{min}} \quad (5)$$

Cálculo del caudal de H₂O desprendido en la etapa de torrefacción.

Según los datos obtenidos en el experimento referenciado en el apartado anterior, el rendimiento a líquidos es igual a 11,33% respecto de la masa inicial de lignina (3 gramos). Es decir, se obtienen 0,34 g de líquidos a partir de 3 g lignina. Asumiendo que el líquido tiene un contenido en agua en torno al 95 % en peso (el valor obtenido experimentalmente fue del 93,6 % de agua en la torrefacción de lodos de depuradora), se obtendrían 0,32 g de agua en la

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

torrefacción de la lignina. A continuación se indica, en la ecuación (6), el caudal molar del agua tras la torrefacción.

$$Q_{H_2O} = \frac{0,323 \text{ g}}{20 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 8,97 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \quad (6)$$

Dividiendo cada caudal por el total ($Q_{CO_2} + Q_{H_2O}$) se obtienen los porcentajes (en moles) de cada gas:

21,17 % de CO_2 y 78,83 % de H_2O que se utilizarán en el proceso de activación de la lignina.

Cálculo del rendimiento a sólido obtenido tras la torrefacción

Con 20 g de lignina (introducidos en cada experimento de pirólisis) se obtienen 13,04g de sólido. Si con 20 g de lignina se obtienen 13,04 g de char de pirólisis, con 1 kg se obtendrán 652 g de sólido. Por tanto se obtendrán tras la primera etapa 0,65 kg sólido/ kg lignina.

Cálculo de kilogramos del sólido obtenido tras la pirólisis a media temperatura

Haciendo un valor promedio de los rendimientos a sólido obtenidos tras la pirólisis, tabla 3.2, se obtiene un valor de rendimiento del 49 %, lo que significa que a partir de 1 kg de lignina se obtienen 0,49 kg de sólido (*char* precursor).

Cálculo de Q_{CO_2} y Q_{H_2O} por kilogramo de lignina introducida al proceso

Con 3 g de lignina se obtienen 0,212 g de CO_2 en la etapa de torrefacción, por tanto con 1 kg se obtendrán 70 g de CO_2 , con un caudal molar dado en la ecuación (7):

$$Q_{CO_2} = \frac{70 \text{ g } CO_2}{20 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} = \frac{0,08 \text{ mol } CO_2}{\text{min}} \quad (7)$$

Igualmente, con 3 g de lignina se obtienen 0,34 g de líquidos tras la torrefacción. Por tanto si se introduce 1 kg de lignina se obtienen 113,33 g de líquido, del cual el 95% es agua, por tanto se obtienen 107,663 g de agua. Y su caudal molar dado en la ecuación (8):

$$Q_{H_2O} = \frac{107,663 \text{ g } H_2O}{20 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = \frac{0,30 \text{ mol } H_2O}{\text{min}} \quad (8)$$

Cálculo de Q_{CO_2} y Q_{H_2O} empleado en la etapa de activación

Para la activación se emplean 3 g de *char* obtenidos tras la pirolisis, se calculan a continuación los gramos de lignina que habría que pirolizar: utilizando el rendimiento promedio a sólido ya calculado (49 %) y sustituyendo los datos en la siguiente fórmula:

$$R_{to} = \frac{m_{s\acute{o}lido}}{m_{entra}} = 0,49 = \frac{3 \text{ g}}{m_{entra}} \rightarrow m_{entra \text{ a pirolizar}} = 6,12 \text{ g}$$

Entonces con 6,12 g introducidos al proceso se calcula el caudal de CO_2 y H_2O . Si con 1 kg se obtienen 70 g de CO_2 , con 6,12 g se obtendrán 0,43 g de CO_2 . En la ecuación (9) se obtiene el caudal molar:

$$Q_{CO_2} = \frac{0,43 \text{ g } CO_2}{20 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} = \frac{4,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol } CO_2}{\text{min}} \quad (9)$$

Si para la activación también se introdujera vapor de agua, aunque no ha sido el caso de este proyecto, con 1 kg de lignina se obtienen 107,663 g de agua, con 6,12 g se obtendrán 0,66 g de agua. En la ecuación (10) se obtiene el caudal molar:

$$Q_{H_2O} = \frac{0,66 \text{ g } H_2O}{20 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = \frac{1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H_2O}{\text{min}} \quad (10)$$

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de
Miscanthus giganteus

Pasando ambos a caudal volumétrico con las ecuaciones (11) y (12):

$$Q_{CO_2} = \frac{4,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol } CO_2}{\text{min}} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = \frac{0,011 \text{ L N } CO_2}{\text{min}} \quad (11)$$

$$Q_{H_2O} = \frac{1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H_2O}{\text{min}} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = \frac{0,041 \text{ L N } H_2O}{\text{min}} \quad (12)$$

ANEXO II. Cálculos de diseño de una planta industrial de producción de carbones activos mediante un proceso en tres etapas.

Se parte de un proceso en tres etapas como el representado en la figura A.1. El proceso a escala industrial se ha planteado para una hipotética producción de 360 toneladas de carbón activo al mes.

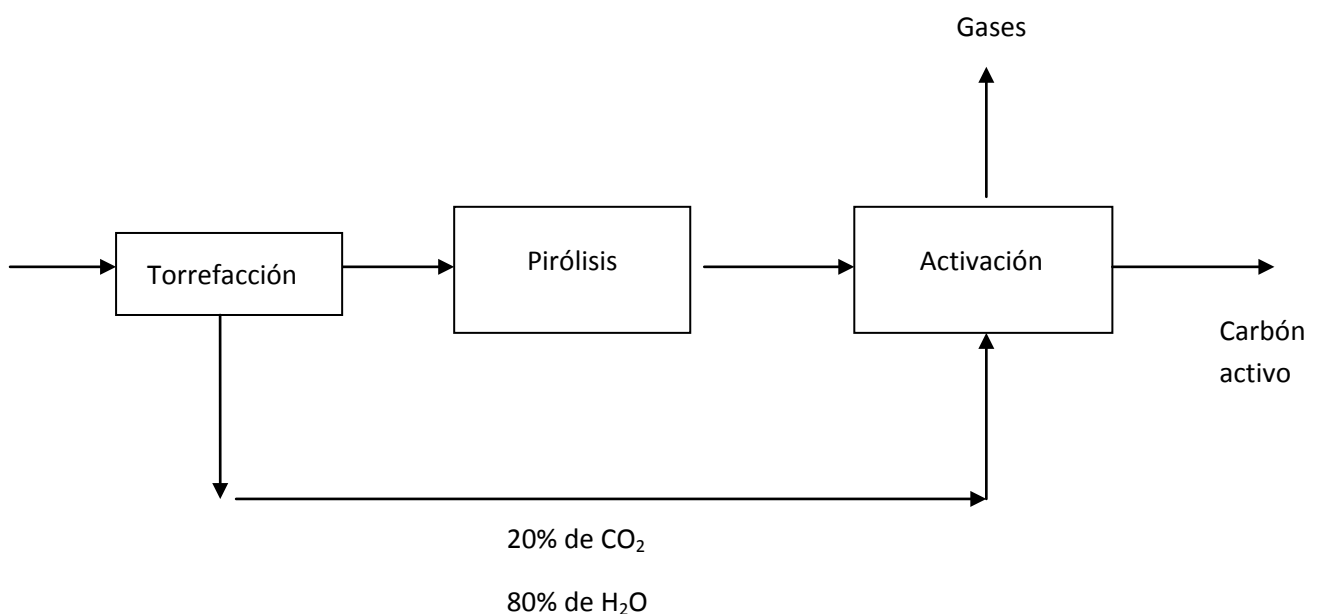


Figura A.1. Esquema del proceso en tres etapas.

Partiendo de 360 t/mes de carbón activo se obtiene que se procesan 500 kg/h.

Con el rendimiento a sólido en la etapa de activación, un 67%, se obtiene la masa de *char* precursor que entra a activación. Esto se calcula en la ecuación (13).

$$0,67 = \frac{500 \text{ kg}}{m_{entra}} = 746,27 \text{ kg de char} \quad (13)$$

Utilizando el rendimiento a sólido en la etapa de pirólisis ya calculado en el anexo I se obtiene la masa de lignina que tiene que entrar a pirolizar como se ve en la ecuación (14).

Obtención de carbones activos a partir de lignina procedente del pasteado semiquímico de *Miscanthus giganteus*

$$0,49 = \frac{746,27 \text{ kg}}{m_{entra}} = 1523 \text{ kg de lignina} \quad (14)$$

Entonces se introducen al proceso 1523 kg de lignina y se obtendrán unos caudales molares que se detallan en las ecuaciones (15) y (16).

Si con 1 kg de lignina se obtenían 0,07 kg de CO₂ en la etapa de torrefacción, como se resolvía en el Anexo I de este proyecto, introduciendo 1523 kg de lignina se desprenden 106,6 kg de CO₂, dando el caudal molar de:

$$Q_{CO_2} = \frac{106,6 \text{ kg } CO_2}{20 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{44 \text{ kg}} = \frac{0,12 \text{ kmol } CO_2}{\text{min}} \quad (15)$$

Para el caso del caudal del agua, con 1 kg de lignina introducida al proceso se obtenían 107,663 g, así que introduciendo 1523 kg de lignina se desprenden 56,48 kg de agua, que dando el caudal molar:

$$Q_{H_2O} = \frac{56,48 \text{ kg } H_2O}{20 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{18 \text{ kg}} = \frac{0,16 \text{ kmol } H_2O}{\text{min}} \quad (16)$$

Los caudales volumétricos de ambos se resuelven en las ecuaciones (17) y (18).

$$Q_{CO_2} = \frac{0,12 \text{ kmol } CO_2}{\text{min}} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{10^{-3} \text{ kmol}} = \frac{2688 \text{ LN } CO_2}{\text{min}} \quad (17)$$

$$Q_{H_2O} = \frac{0,16 \text{ kmol } H_2O}{\text{min}} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{10^{-3} \text{ kmol}} = \frac{3584 \text{ LN } H_2O}{\text{min}} \quad (18)$$

